

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年4月15日 (15.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/031258 A1

BEST AVAILABLE COPY

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08G 63/85, B32B 27/36, C08L 67/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012708

(22) 国際出願日: 2003年10月3日 (03.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-291092 2002年10月3日 (03.10.2002) JP  
特願2002-349521 2002年12月2日 (02.12.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 坂本 純 (SAKAMOTO, Jun) [JP/JP]; 〒411-0022 静岡県三島市川原ヶ谷 (旭ヶ丘) 459-2-7 Shizuoka (JP). 青山 雅俊 (AOYAMA, Masatoshi) [JP/JP]; 〒411-0022 静岡県三島市川原ヶ谷 (旭ヶ丘) 459-2-4

Shizuoka (JP). 本間 良宏 (HONMA, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒411-0033 静岡県三島市文教町2丁目12番6号 東レ三島寮 E-4 16 Shizuoka (JP). 吉村 仁 (YOSHIMURA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒411-0033 静岡県三島市文教町2丁目21番21号 Shizuoka (JP). 清水 有三 (SHIMIZU, Yuzo) [JP/JP]; 〒411-0943 静岡県駿東郡長泉町下土狩1500-18 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 岩見 知典 (IWAMI, Tomonori); 〒520-8558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社知的財産部内 Shiga (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, ID, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:  
一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYESTER RESIN COMPOSITIONS, CATALYST FOR POLYESTER PRODUCTION, POLYESTER FILM, AND MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: ポリエステル樹脂組成物、ポリエステル製造用触媒、ポリエステルフィルムおよび磁気記録媒体

(57) Abstract: A practical polyester which is provided with substantially no antimony compound as a polycondensation catalyst.

(I) One of the polyester resin compositions has an antimony content of 30 ppm by weight or lower, a titanium content of 0.5 to 50 ppm by weight, and a phosphorus content of 0.1 to 100 ppm by weight and has titanium-containing particles having a diameter of 1 μm or larger in terms of equivalent-circle diameter, the number of the particles being less than 100 per 0.02 mg. (II) The other polyester resin composition has an antimony content of 30 ppm by weight or lower, a titanium content of 0.5 to 50 ppm by weight, and a phosphorus content of 0.1 to 100 ppm by weight and contains 0.1 to 5 wt.% organic polymer particles which have an average particle diameter as measured by the dynamic light scattering method of 0.05 to 3 μm and in which the number of coarse particles having a particle diameter at least two times the average particle diameter account for up to 0.01% of the number of all particles.

(57) 要約: 本発明は、実質的にアンチモン系化合物を重縮合触媒として使用せずに、実用に供しうるポリエステルを提供することを目的とする。(I) すなわち本発明は、アンチモン元素の含有量が重量基準で30ppm以下であり、チタン元素を重量基準で0.5~50ppm含有し、リン元素を重量基準で0.1~100ppm含有し、かつ、チタン元素を含有する等価円直径が1μm以上の粒子の個数密度が100個/0.02mg未満であるポリエステル樹脂組成物である。(II) また本発明は、アンチモン元素の含有量が重量換算で30ppm以下であり、チタン元素を重量基準で0.5~50ppm含有し、リン元素を重量基準で0.1~100ppm含有し、かつ、動的光散乱法による平均粒径が0.05~3μmであり全粒子個数に対する平均粒径の2倍以上の粗大粒子の個数の分率が0.01%以下である有機高分子粒子を0.1~5重量%含有するポリエステル樹脂組成物である。

WO 2004/031258 A1

## 明 細 書

ポリエステル樹脂組成物、ポリエステル製造用触媒、ポリエステルフィルムおよび磁気記録媒体

## 技術分野

本発明は、ポリエステル樹脂組成物、ポリエステル製造用触媒、ポリエステルフィルムおよび磁気記録媒体に関する。

## 背景技術

ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートは、結晶性、強度等の機械的特性、耐薬品性、熱的特性、電気的特性、透明性に優れ、フィルム、繊維、ボトル、押出成形品など様々な産業用途に使用され、需要量が増大している。中でも、フィルム用途では、その優れた機械的特性と経済性のため、磁気記録用、農業用、包装用、コンデンサー用、建材用などの大量に需要のある分野で用いられている。

例えばポリエチレンテレフタレートは、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールから製造されるが、一般に高分子量のポリマーを製造する商業的なプロセスでは、重縮合触媒としてアンチモン系化合物が広く用いられている。

しかしながら、アンチモン系化合物の使用は次のような幾つかの問題を有している。

例えば、アンチモン系化合物は、ポリマーの溶融成型時において一部が気化、散逸し、口金周りにおいてその残渣が堆積する。するとフィルムの表面欠点を誘発する。

またアンチモン系化合物はポリマー中で比較的大きな粒子状となりやすく、フィルターの濾圧上昇や、製膜におけるフィルムの表面欠点や、ひどい場合にはフィルム破れの原因にもなる。

またアンチモン系化合物の使用は、ポリマー中に添加した粒子の安定性を損な

って粒子の凝集を起し、表面粗大突起などの品位低下や、上記と同様、フィルターの濾圧上昇による操業性の低下の一因となっている。

従って、アンチモンの含有量が少ないか、あるいは含有しないポリエステルが求められている。

例えば重縮合触媒の役割をアンチモン系化合物以外の化合物に求める場合、ゲルマニウム系化合物が知られているが、ゲルマニウム系化合物は非常に高価であり汎用的に用いることは難しい。

アンチモン系化合物、ゲルマニウム系化合物以外の化合物としては、チタン系化合物を用いることも知られている。

例えば特開 2002-187942 号公報には、アルカリ化合物を含有する水、有機溶媒またはこれらの混合物でチタン化合物を処理してポリエステル重合工程へ添加する方法が開示されている。

また特開 2000-119383 号公報には、平均一次粒子径が 100 nm 以下である二酸化チタンのポリエステル重合触媒が開示されている。

また特開 2000-17065 号公報には、高純度のジカルボン酸成分とチタン化合物によるポリエステル組成物が開示されている。

また特開平 10-316749 号公報には、有機チタン化合物と有機スズ化合物とを混合・加熱処理した生成物を触媒としたポリエステル樹脂の製造方法が開示されている。

また特開昭 63-278927 号公報には、特定量のマンガン化合物とアルカリ金属化合物、リン化合物、有機チタン化合物を用いたポリエステルの製造方法が開示されている。

また特開昭 54-43294 号公報には、亜鉛化合物、コバルト化合物および芳香族多価カルボン酸とテトラアルキルチタネートからポリエステルの製造する方法が開示されている。

また特開昭 54-37196 号公報には、特定量のマンガン化合物およびコバルト化合物でのエステル交換反応ののち、芳香族多価カルボン酸とテトラアルキルチタネートとの反応物による触媒を用いて重合するポリエステルの製造方法が

開示されている。

また特開昭 5 1 - 8 1 8 9 6 号公報には、酸化チタンを触媒として用い、テル化合物、コバルト化合物、リン化合物のコバルト塩を添加する方法が開示されている。

また特開昭 5 1 - 8 1 8 9 5 号公報には、酸化チタンを触媒として用い、ビスマス化合物、コバルト化合物、リン化合物のコバルト塩を添加する方法が開示されている。

また特開昭 5 1 - 6 6 3 9 5 号公報には、酸化チタンを触媒として用い、ニッケル化合物を添加する方法が開示されている。

また特開平 7 - 2 9 2 0 8 7 号公報には、チタンを用いた触媒による金属析出粒子含有量を特定量以下とするポリエステルや製造方法が開示されている。

しかしながら、これらの技術では、チタン化合物（ポリエステル重合触媒）がポリエステル重合反応中に変質したり凝集したりして異物となったり、例えば異物含有量を減少させても粗大な粒子形成を抑制することができず、例えば特に平滑な表面を求められる磁気記録媒体用フィルムなどではその効果は不十分であった。

さらに磁気記録媒体用のフィルム等においては、フィルムの滑り性向上やフィルムの表面性のため一般的に粒子を含有させる。例えば特開昭 5 9 - 2 1 7 7 5 号公報では、ポリエステルとの親和性に優れる有機高分子粒子が好ましく使用されることが開示されている。しかしながら、フィルム表面の粗大突起においては十分なものではない。

また、チタン系化合物を重縮合触媒として使用すると、得られるポリエステル自身が黄色く着色し、また、熔融熱安定性も不安定となり、フィルムの破れなどが生じ、生産性の悪化を招くという問題があった。

黄色く着色する問題を解消するためにコバルト化合物をポリエステルに添加して黄味を抑えることが一般的に行われているが、コバルト化合物はポリエステルの熱安定性を損なうために熔融熱安定性が一層不安定となり、これもまた生産性の悪化を生じる。

また、チタン系触媒における色調、耐熱性の問題を解消する方法として、国際公開第95/18839号パンフレットには、チタンと珪素からなる複合酸化物を触媒として用いる方法が開示されている。

また、特開2001-89557号には、チタンハロゲン化合物を加水分解してなるチタン化合物触媒が開示されている。

しかし、特にわずかな色調の違いが問題となる例えばフィルムの光学用途などには、色調の改善は不十分であった。また、色調調整剤自身の分散性が悪く、異物を生じたり、飛散するなどで、やはり問題があった。

本発明は、実質的にアンチモン系化合物を重縮合触媒として使用せずに、実用に供しうるポリエステルを提供することを目的とする。

## 発明の開示

本発明は、以下の構成よりなる。

[1] アンチモン元素の含有量が重量基準で30ppm以下であり、チタン元素を重量基準で0.5～50ppm含有し、リン元素を重量基準で0.1～100ppm含有し、かつ、チタン元素を含有する等価円直径が1 $\mu$ m以上の粒子の個数密度が100個/0.02mg未満であるポリエステル樹脂組成物。

[2] チタン化合物を重合触媒として用いた上記[1]記載のポリエステル樹脂組成物。

[3] チタン酸化物を含有する、上記[1]または[2]記載のポリエステル樹脂組成物。

[4] チタンとケイ素の複合酸化物を含有する上記[3]記載のポリエステル樹脂組成物。

[5] アルコキシ基、フェノキシ基、アシレート基、アミノ基および水酸基からなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基を有しているチタン化合物を含有する、上記[1]～[4]のいずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

[6] チタン化合物のアルコキシ基が $\beta$ -ジケトン系官能基、ヒドロキシカルボン酸系官能基およびケトエステル系官能基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基である、上記[5]記載のポリエステル樹脂組成物。

[7] チタン化合物のアシレート基が多価カルボン酸系官能基または含窒素多価カルボン酸系官能基である、上記[5]記載のポリエステル樹脂組成物。

[8] チタン化合物が脂肪族アルコキシ基または脂肪族アシレート基を有している、上記[5]記載のポリエステル樹脂組成物。

[9] リン酸系、亜リン酸系、ホスホン酸系、ホスフィン酸系、ホスフィンオキサイド系、亜ホスホン酸系、亜ホスフィン酸系およびホスフィン系からなる群から選ばれる少なくとも1種のリン系化合物を含有する、上記[1]～[8]のいずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

[10] リン酸および/またはリン酸エステル化合物を含有する、上記[9]記載のポリエステル樹脂組成物。

[11] ホスホン酸化合物および／またはホスホン酸エステル化合物を含有する、上記[9]記載のポリエステル樹脂組成物。

[12] リン系化合物がジエチルホスホノ酢酸エチルである上記[11]記載のポリエステル樹脂組成物。

[13] リン元素に対するチタン元素のモル比(Ti/P)が0.1～20である、上記[1]～[12]のいずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

[14] アルカリ土類金属元素を重量基準で5～100ppm含有する、上記[1]～[13]のいずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

[15] マグネシウム元素を重量基準で15～60ppm含有する、上記[14]記載のポリエステル樹脂組成物。

[16] 熔融時の体積比抵抗が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ である、上記[1]～[15]のいずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

[17] 上記[1]～[16]のいずれか記載のポリエステル樹脂組成物を含むポリエステルフィルム。

[18] 上記[1]～[16]のいずれか記載のポリエステル樹脂組成物を少なくとも1層に用い、複数層に積層したポリエステルからなる積層ポリエステルフィルム。

[19] 上記[18]記載の積層ポリエステルフィルムを用いてなる磁気記録媒体。

(以上、[1]～[19]を、「第I群の本発明」と呼ぶ。)

[20] アンチモン元素の含有量が重量換算で30ppm以下であり、チタン元素を重量基準で0.5～50ppm含有し、リン元素を重量基準で0.1～100ppm含有し、かつ、動的光散乱法による平均粒径が0.05～3 $\mu\text{m}$ であり全粒子個数に対する平均粒径の2倍以上の粗大粒子の個数の分率が0.01%以下である有機高分子粒子を0.1～5重量%含有するポリエステル樹脂組成物。

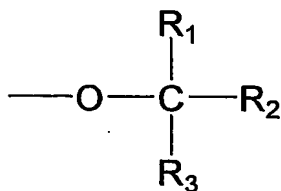
[21] チタン化合物を重合触媒として用いた上記[20]記載のポリエステル樹脂組成物。

[22] チタン酸化物を含有する、上記[20]または[21]記載のポリエ

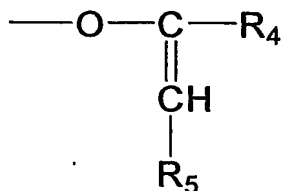
ステル樹脂組成物。

〔２３〕 チタンとケイ素の複合酸化物を含有する上記〔２２〕記載のポリエステル樹脂組成物。

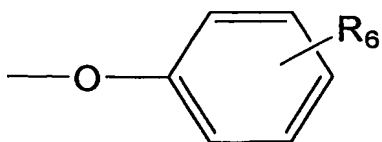
〔２４〕 下記式１～式６で表される官能基群より選ばれる少なくとも１種の置換基を有するチタン化合物を含有する上記〔２０〕～〔２３〕のいずれか記載のポリエステル樹脂組成物。



(式１)

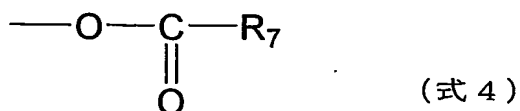


(式２)



(式３)





(式 1 ～ 式 6 中、 $R_1 \sim R_9$  は水素または炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基を表す。)

[25] 式 1 ～ 式 6 の  $R_1 \sim R_9$  のうち少なくとも 1 つが、アルコキシ基、水酸基、カルボニル基、アセチル基、カルボキシル基、エステル基またはアミノ基を有する炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基である上記 [24] 記載のポリエステル樹脂組成物。

[26] 式 1 ～ 式 3 の  $R_1 \sim R_6$  のうち少なくとも 1 つが、水酸基、カルボニル基、アセチル基、カルボキシル基またはエステル基を有する炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基である、上記 [25] 記載のポリエステル樹脂組成物。

[27] 式 1 の  $R_1 \sim R_3$  のうち少なくとも 1 つが、カルボキシル基またはエステル基を有する炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基である、上記 [25] 記載のポリエステル樹脂組成物。

[28] 式 4 の  $R_7$  が炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基である上記 [25] 記載のポリエステル樹脂組成物。

[29] 式 4 の  $R_7$  が、水酸基、カルボニル基、アセチル基、カルボキシル基またはエステル基を有する炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基である上記 [28] 記載

のポリエステル樹脂組成物。

[30] リン酸系、亜リン酸系、ホスホン酸系、ホスフィン酸系、ホスフィンオキサイド系、亜ホスホン酸系、亜ホスフィン酸系およびホスフィン系からなる群から選ばれる少なくとも1種のリン系化合物を含有する上記[20]～[29]のいずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

[31] リン酸及び／またはリン酸エステル化合物を含有する上記[30]記載のポリエステル樹脂組成物。

[32] ホスホン酸化合物および／またはホスホン酸エステル化合物を含有する、上記[30]記載のポリエステル樹脂組成物。

[33] リン系化合物がジエチルホスホノ酢酸エチルである上記[32]記載のポリエステル樹脂組成物。

[34] リン元素に対するチタン元素のモル比(Ti/P)が0.1～20である上記[20]～[33]のいずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

[35] アルカリ土類金属元素を重量基準で5～100ppm含有する、上記[20]～[34]のいずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

[36] マグネシウム元素を重量基準で15～60ppm含有する、上記[35]記載のポリエステル樹脂組成物。

[37] 有機高分子粒子が架橋度50%以上である、上記[20]～[36]のいずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

[38] 有機高分子粒子がビニルベンゼン-ジビニルベンゼン共重合体である、上記[20]～[37]のいずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

[39] 水溶性高分子を有機高分子粒子に対して0.1～5重量%含有する、上記[20]～[38]のいずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

[40] 水溶性高分子がピロリドン残基を有する、上記[39]記載のポリエステル樹脂組成物。

[41] 熔融時の体積比抵抗が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ である、上記[20]～[40]のいずれか記載のポリエステル樹脂組成物。

[42] 上記[20]～[41]のいずれか記載のポリエステル樹脂組成物を

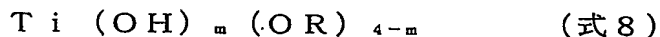
含むポリエステルフィルム。

[43] 上記[20]～[41]のいずれか記載のポリエステル樹脂組成物を少なくとも1層に用い、複数層に積層したポリエステルからなる積層ポリエステルフィルム。

[44] 上記[43]記載の積層ポリエステルフィルムを用いてなる磁気記録媒体。

(以上、[20]～[44]を、「第II群の本発明」と呼ぶ。)

[45] 下記一般式7または8で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物と、ドナー原子として窒素原子、硫黄原子および酸素原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子を含んでいる少なくとも2座以上で配位可能な配位子化合物との反応生成物を含むポリエステル製造用触媒。



(R: 炭素原子の数が2～10の有機基(互いに同一でも異なってもよい))

m: 1～4の整数)

[46] 有機基Rがアルキル基である上記[45]記載のポリエステル製造用触媒。

[47] 一般式7または8で表される化合物がテトラアルコキシチタン化合物またはチタンキレート化合物である、上記[45]または[46]記載のポリエステル製造用触媒。

[48] 配位子化合物が無金属フタロシアニン、インダンスロン、アンスラキノンおよびメチンからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である、上記[45]～[47]のいずれか記載のポリエステル製造用触媒。

[49] 上記[45]～[48]のいずれか記載のポリエステル製造用触媒を用いて製造したポリエステル樹脂組成物。

[50] 上記[49]記載のポリエステル樹脂組成物を含むポリエステルフィルム。

[51] 上記[49]記載のポリエステル樹脂組成物を少なくとも1層に用い、

複数層に積層したポリエステルからなる積層ポリエステルフィルム。

〔５２〕 上記〔５１〕記載の積層ポリエステルフィルムを用いてなる磁気記録媒体。

（以上、〔４５〕～〔５２〕を「第Ⅲ群の本発明」と呼ぶ。）

第Ⅰ～Ⅲ群の本発明により、実質的にアンチモン系化合物を重縮合触媒として使用せずに、滑り性や熱安定性等に優れ、実用に供しうる、磁気記録媒体等の用途に好適なポリエステルを提供することができる。

（第Ⅲ群の本発明）

またさらに第Ⅲ群の本発明により、良好な色調を呈するポリエステルを提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

(第 I ～ III 群の本発明)

ポリエステルは、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体及びジオールまたはそのエステル形成性誘導体から合成されるポリマーである。

ジカルボン酸としては例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、5-ソジウムスルホイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、ダイマー酸、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサレンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸等を用いることができ、これらのエステル形成性誘導体も用いることができる。

また、ジオールとしては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリアルキレングリコール、2, 2-ビス(4'-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物等の脂肪族、脂環族、芳香族ジオール等を挙げることができる。

これらの成分はそれぞれ1種のみ用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

さらにはパラヒドロキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体を併用してもよい。

ポリエステルとしては例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート(ポリプロピレンテレフタレートとも言う。)、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン-1, 2-ビス(2-クロロフェノキシ)エタン-

4, 4'-ジカルボキシレート等があげられ、なかでも、ポリエチレンテレフタレートまたは主としてエチレンテレフタレート単位を含むポリエステル共重合体が汎用性においては好適である。当該共重合体の共重合成分としては、先にあげたジカルボン酸やジオールから適宜選択することができる。

本発明において触媒とは、ポリエステルの重合において、以下の(1)～(3)の反応全てまたは一部の素反応の反応促進に実質的に寄与する物を指す。

(1) ジカルボン酸成分とジオール成分との反応であるエステル化反応

(2) ジカルボン酸のエステル形成性誘導体成分とジオール成分との反応であるエステル交換反応

(3) 実質的にエステル化反応またはエステル交換反応が終了し、得られたポリエチレンテレフタレート低重合体を脱ジオール反応にて高重合度化せしめる重縮合反応

尚、繊維の艶消し剤等に無機粒子として一般的に用いられている酸化チタン粒子は上記の反応に対して実質的に触媒作用を有しておらず、本発明において触媒として用いる、後述するチタン化合物とは異なる。

(第I, II群の本発明)

第I, II群の本発明のポリエステル樹脂組成物は、アンチモン元素の含有量が重量基準で30ppm以下であることが重要である。そうすることで、成形加工時の口金汚れやフィルターの詰まり、異物の発生等が少なく、また比較的安価なポリマーを得ることができる。同含有量は、好ましくは10ppm以下、より好ましくは実質的に含有しないことである。

また第I, II群の本発明のポリエステル樹脂組成物は、チタン元素を含有することが重要である。このチタン元素は、重合用触媒として用いたチタン化合物に由来する。すなわち、第I, II群の本発明のポリエステル樹脂組成物は、チタン化合物を重合触媒として用いたものであることが好ましい。

樹脂組成物に対する上記チタン元素の含有量、すなわち重合触媒として用いたチタン化合物のチタン元素の換算量は、重量基準で0.5～50ppmとすることが重要であり、好ましくは1～30ppm、より好ましくは3～20ppmで

ある。当該範囲内とすることで、重合活性が高く、得られるポリマーの熱安定性や色調も良好となる。チタン元素の含有量が0.5 ppm未満であると重合活性が不足する。一方50 ppmを超えるとチタン触媒起因の異物が発生しやすくなり、また得られたポリエステル耐熱性も悪くなる。

また、チタン化合物の好ましい態様の一つとしては、チタン酸化物を挙げることができ、特に、チタンとケイ素の複合酸化物や、超微粒子酸化チタンが重合活性と異物形成抑制の観点から好ましい。また、チタンとケイ素の複合酸化物は、その他の金属元素を含んでいても良い。

チタン酸化物は例えば、チタンのアルコキシド化合物を加水分解することにより得ることができる。

複合酸化物は例えば、主原料であるチタンアルコキシド化合物の他、ケイ素やジルコニウム等の少量の他の金属アルコキシド化合物や多価アルコール化合物を共存させ、共沈法、部分加水分解法、配位化学ゾル・ゲル法等によって合成することができる。ここで共沈法とは、2種あるいはそれ以上の成分を含有する所定の組成の溶液を調製し、その組成のまま加水分解反応を進行させる方法である。また、部分加水分解法とは、一方の成分をあらかじめ加水分解した状態としておき、そこへもう一方の成分を加えさらに加水分解を進行させる方法である。また、配位化学ゾル・ゲル法とは、例えばチタンアルコキシド原料とともに分子内に官能基を複数持つ多価アルコール化合物等を共存させ、両者の間であらかじめ反応物を形成させることによって、その後の加水分解反応の速度を制御しようとするものである。これらのような化合物の合成方法は、例えば、上野ら、「金属アルコキシドを用いる触媒調製」、第321頁第1行目～第353頁第16行目、アイピーシー（1993年8月10日発行）等に記載されている。

重合触媒として用いる超微粒子酸化チタンは分子量が100,000 (g/mol)より小さいと触媒活性、異物抑制の点で好ましい。超微粒子酸化チタンの分子量はより好ましくは500～100,000 (g/mol)、更に好ましくは1,000～50,000 (g/mol)、さらに好ましくは1,500～20,000 (g/mol)である。

また、重合触媒として用いるチタン化合物としては、アルコキシ基、フェノキシ基、アシレート基、アミノ基および水酸基からなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基を有するものも好ましい。

アルコキシ基としては例えば、テトラエトキシド、テトラプロポキシド、テトライソプロポキシド、テトラブトキシド、テトラ-2-エチルヘキソキシド等のテトラアルコキシ基、さらに有機基が酸素原子を介してチタン原子と結合した広義のアルコキシ基としては例えば、アセチルアセトン等の $\beta$ -ジケトン系官能基、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、サリチル酸、クエン酸等のヒドロキシ多価カルボン酸系官能基、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等のケトエステル系官能基が挙げられ、特に脂肪族アルコキシ基が異物形成抑制の観点から好ましい。

フェノキシ基としては例えば、フェノキシ、クレシレート等が挙げられる。

アシレート基としては例えば、ラクテート、ステアレート等のテトラアシレート基、フタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、シクロヘキサンジカルボン酸またはそれらの無水物等の多価カルボン酸系官能基、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、カルボキシイミノ二酢酸、カルボキシメチルイミノ二プロピオン酸、ジエチレントリアミノ五酢酸、トリエチレンテトラミノ六酢酸、イミノ二酢酸、イミノ二プロピオン酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二プロピオン酸、メトキシエチルイミノ二酢酸等の含窒素多価カルボン酸系官能基が挙げられ、特に脂肪族アシレート基が異物形成抑制の観点から好ましい。

アミノ基としては例えば、アニリン、フェニルアミン、ジフェニルアミン等が挙げられる。

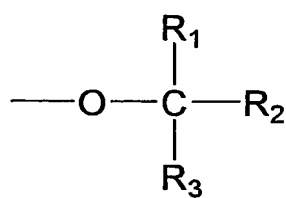
また、これらの置換基を2種含んでなるジイソプロポキシビスアセチルアセトンやトリエタノールアミネートイソプロポキシド等を用いても良い。

これらのチタン化合物のうちでも特に、テトラアルコキシチタン化合物やアシレートチタン化合物が異物形成を抑えるという観点から好ましい。

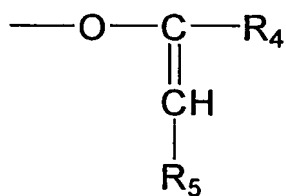
また、異物形成を抑えるという観点から重合触媒として用いるチタン化合物と



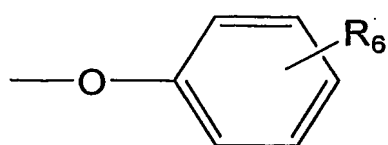
しては、下記式 1 ～ 6 で表される官能基群より選ばれる少なくとも 1 種の置換基を有するものも好ましい。



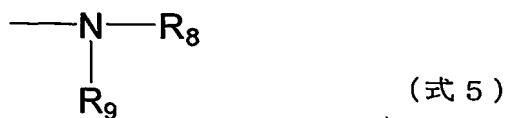
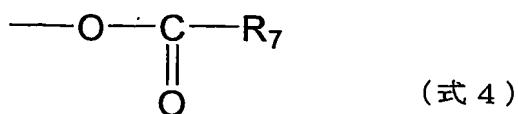
(式 1)



(式 2)



(式 3)



ここで、式 1～式 6 中、 $R_1 \sim R_9$  は水素または炭素数 1～30 の炭化水素基を表す。

また、式 1～式 6 の  $R_1 \sim R_9$  のうち少なくとも 1 つが、アルコキシ基、水酸基、カルボニル基、アセチル基、カルボキシ基、エステル基またはアミノ基を有する炭素数 1～30 の炭化水素基であることも好ましい。

また、式 1～式 3 の  $R_1 \sim R_6$  のうち少なくとも 1 つが、水酸基、カルボニル基、アセチル基、カルボキシ基またはエステル基を有する炭素数 1～30 の炭化水素基であることも好ましい。

また、式 1 の  $R_1 \sim R_3$  のうち少なくとも 1 つが、カルボキシ基またはエステル基を有する炭素数 1～30 の炭化水素基であることも好ましい。

また、式 4 の  $R_7$  が炭素数 1～30 の炭化水素基であることも好ましい。

また、式 4 の  $R_7$  が、水酸基、カルボニル基、アセチル基、カルボキシ基またはエステル基を有する炭素数 1～30 の炭化水素基であることも好ましい。

式 1 の官能基としては、エトキシド、プロポキシド、イソプロポキシド、ブトキシド、2-エチルヘキソキシド等のアルコキシ基、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、

クエン酸等のヒドロキシ多価カルボン酸系化合物からなる官能基が挙げられる。

式2の官能基としては、アセチルアセトン等の $\beta$ -ジケトン系化合物、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等のケトエステル系化合物からなる官能基が挙げられる。

式3の官能基としては、フェノキシ、クレシレイト、サリチル酸等からなる官能基が挙げられる。

式4の官能基としては、ラクテート、ステアレート等のアシレート基、フタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、シクロヘキサンジカルボン酸またはそれらの無水物等の多価カルボン酸系化合物、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、カルボキシイミノ二酢酸、カルボキシメチルイミノ二プロピオン酸、ジエチレントリアミノ五酢酸、トリエチレンテトラミノ六酢酸、イミノ二酢酸、イミノ二プロピオン酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二プロピオン酸、メトキシエチルイミノ二酢酸等の含窒素多価カルボン酸からなる官能基が挙げられる。

式5の官能基としては、アニリン、フェニルアミン、ジフェニルアミン等からなる官能基が挙げられる。

中でも式1及び／または式4の置換基が含まれていることがポリマーの熱安定性及び色調の観点から好ましい。

また、チタン化合物としてこれら式1～式6の置換基の2種以上を含んでなるチタンジイソプロポキシビスアセチルアセトナートやチタントリエタノールアミネートイソプロポキシド等が挙げられる。

また第I、II群の本発明のポリエステル樹脂組成物は、リン元素を含有することが重要である。ポリエステルの製造において、触媒の活性を制御したり、得られるポリエステルの耐熱性を向上させるための助剤としてリン系化合物を用い、ポリエステル樹脂組成物中のリン元素は用いたリン系化合物に由来するものである。

樹脂組成物に対する上記リン元素の含有量、すなわち用いたリン系化合物のリン元素の換算量は、重量基準で0.1～100ppmとすることが重要である。0.1ppm未満では触媒起因の異物が形成され易くなり、また得られたポリエステルの色調や耐熱性が悪化する。一方、100ppmを超える場合にも触媒起因の異物が形成されやすく、また重合反応の時間がかかるようになりポリエステル樹脂の生産性が低下する。リン元素の含有量は、製糸時や製膜時におけるポリエステルの熱安定性や色調の観点からは、1～80ppmが好ましく、より好ましくは3～50ppm、さらに好ましくは3～35ppm、またさらに好ましくは3～20ppmである。

かかるリン系化合物としては、リン酸系、亜リン酸系、ホスホン酸系、ホスフィン酸系、ホスフィンオキサイド系、亜ホスホン酸系、亜ホスフィン酸系およびホスフィン系からなる群から選ばれる少なくとも1種のリン系化合物であることが熱安定性、異物形成抑制、色調改善の観点から好ましく、リン酸系、ホスホン酸系がなかでも同観点から特に好ましい。

リン酸系としては例えば、リン酸や、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリフェニル等のリン酸エステル化合物等を挙げることができる。リン酸系のなかでもリン酸とリン酸エステル化合物は、熱安定性、異物形成抑制、色調改善の観点から好ましく、すなわち、第I，II群の本発明のポリエステル樹脂組成物は、リン酸および／またはリン酸エステル化合物を含有することが好ましい。尚、本発明において「および／または」とは、2者のうちいずれか一方のみを用いても良いし、両者を併用しても良いことを意味する。

亜リン酸系としては例えば、亜リン酸、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル等を挙げることができる。

ホスホン酸系のなかでもホスホン酸化合物とホスホン酸エステル化合物は、熱安定性、異物形成抑制、色調改善の観点から好ましく、すなわち、第I，II群の本発明のポリエステル樹脂組成物は、ホスホン酸化合物および／またはホスホン酸エステル化合物を含有することが好ましい。

ホスホン酸化合物としては例えば、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、ブ

ロピルホスホン酸、イソプロピルホスホン酸、ブチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、ベンジルホスホン酸、トリルホスホン酸、キシリルホスホン酸、ビフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アントリルホスホン酸、2-カルボキシフェニルホスホン酸、3-カルボキシフェニルホスホン酸、4-カルボキシフェニルホスホン酸、2,3-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,4-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,6-ジカルボキシフェニルホスホン酸、3,4-ジカルボキシフェニルホスホン酸、3,5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,3,4-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,3,5-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,3,6-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,4,5-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,4,6-トリカルボキシフェニルホスホン酸等を挙げることができる。

またホスホン酸エステル化合物としては例えば、メチルホスホン酸ジメチルエステル、メチルホスホン酸ジエチルエステル、エチルホスホン酸ジメチルエステル、エチルホスホン酸ジエチルエステル、フェニルホスホン酸ジメチルエステル、フェニルホスホン酸ジエチルエステル、フェニルホスホン酸ジフェニルエステル、ベンジルホスホン酸ジメチルエステル、ベンジルホスホン酸ジエチルエステル、ベンジルホスホン酸ジフェニルエステル、リチウム(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)、ナトリウム(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)、マグネシウムビス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)、カルシウムビス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)、ジエチルホスホノ酢酸、ジエチルホスホノ酢酸メチル、ジエチルホスホノ酢酸エチル等を挙げることができる。とりわけ、ジエチルホスホノ酢酸エチルが熱安定性、異物形成抑制、色調改善の観点から好ましい。

ホスフィン酸系としては、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、メチルホスフィン酸、エチルホスフィン酸、プロピルホスフィン酸、イソプロピルホスフィン酸、ブチルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸、トリルホスフィン酸、キシリ

ルホスフィン酸、ビフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、ジメチルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、ジプロピルホスフィン酸、ジイソプロピルホスフィン酸、ジブチルホスフィン酸、ジトリルホスフィン酸、ジキシリルホスフィン酸、ジビフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アントリルホスフィン酸、2-カルボキシフェニルホスフィン酸、3-カルボキシフェニルホスフィン酸、4-カルボキシフェニルホスフィン酸、2,3-ジカルボキシフェニルホスフィン酸、2,4-ジカルボキシフェニルホスフィン酸、2,5-ジカルボキシフェニルホスフィン酸、2,6-ジカルボキシフェニルホスフィン酸、3,4-ジカルボキシフェニルホスフィン酸、3,5-ジカルボキシフェニルホスフィン酸、2,3,4-トリカルボキシフェニルホスフィン酸、2,3,5-トリカルボキシフェニルホスフィン酸、2,3,6-トリカルボキシフェニルホスフィン酸、2,4,5-トリカルボキシフェニルホスフィン酸、2,4,6-トリカルボキシフェニルホスフィン酸、ビス(2-カルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(3-カルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(4-カルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2,4-ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2,5-ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2,6-ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(3,5-ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2,3,4-トリカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2,3,5-トリカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2,3,6-トリカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2,4,5-トリカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2,4,6-トリカルボキシフェニル)ホスフィン酸、メチルホスフィン酸メチルエステル、ジメチルホスフィン酸メチルエステル、メチルホスフィン酸エチルエステル、ジメチルホスフィン酸エチルエステル、エチルホスフィン酸メチルエステル、ジエチルホスフィン酸メチルエステル、エチルホスフィン酸エチルエステル、ジエチルホスフィン酸エチルエステル、フェニルホスフィン酸メチルエステル、フェニルホスフィン酸エチルエステル、フェニルホスフィン酸フェニルエステル、ジフェニルホ

スフィン酸メチルエステル、ジフェニルホスフィン酸エチルエステル、ジフェニルホスフィン酸フェニルエステル、ベンジルホスフィン酸メチルエステル、ベンジルホスフィン酸エチルエステル、ベンジルホスフィン酸フェニルエステル、ビスベンジルホスフィン酸メチルエステル、ビスベンジルホスフィン酸エチルエステル、ビスベンジルホスフィン酸フェニルエステル等を挙げることができる。

ホスフィンオキサイド系としては、トリメチルホスフィンオキサイド、トリエチルホスフィンオキサイド、トリプロピルホスフィンオキサイド、トリイソプロピルホスフィンオキサイド、トリブチルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイド等を挙げることができる。

亜ホスホン酸系としては、メチル亜ホスホン酸、エチル亜ホスホン酸、プロピル亜ホスホン酸、イソプロピル亜ホスホン酸、ブチル亜ホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸等を挙げることができる。

亜ホスフィン酸系としては、メチル亜ホスフィン酸、エチル亜ホスフィン酸、プロピル亜ホスフィン酸、イソプロピル亜ホスフィン酸、ブチル亜ホスフィン酸、フェニル亜ホスフィン酸、ジメチル亜ホスフィン酸、ジエチル亜ホスフィン酸、ジプロピル亜ホスフィン酸、ジイソプロピル亜ホスフィン酸、ジブチル亜ホスフィン酸、ジフェニル亜ホスフィン酸等を挙げることができる。

ホスフィン系としては、メチルホスフィン、ジメチルホスフィン、トリメチルホスフィン、エチルホスフィン、ジエチルホスフィン、トリエチルホスフィン、フェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン等を挙げることができる。

これらのリン系化合物のうち、1種を単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

リン元素に対するチタン元素のモル比 ( $Ti/P$ ) としては、0.1～2.0であるとポリエステルの熱安定性や色調が良好となり好ましい。より好ましくは  $Ti/P$  は0.2～1.0であり、さらに好ましくは0.3～5である。

重合する際には、アルカリ土類金属元素を含有せしめることが異物形成抑制、重合活性、ポリエステル樹脂熔融時の体積比抵抗の点から好ましい。その含有量

としては、重量基準で5～100ppmであることが好ましく、より好ましくは10～80ppm、さらに好ましくは15～60ppmである。100ppm以下とすることで、チタン元素を含有する異物の形成を抑えることができる。

アルカリ土類金属元素の中でも、カルシウム、マグネシウムが好ましく、特にマグネシウムは異物形成抑制やポリエステル樹脂溶融時の体積比抵抗の観点から好ましく、添加する化合物としては、その塩化物やカルボン酸塩を用いることができる。特に酢酸マグネシウムを同観点から好ましく用いることができる。

また第I、II群の本発明のポリエステル樹脂組成物は、マンガン元素を含有することが好ましい。このマンガン元素は、ポリエステルの重合が完了するまでの任意の時点でポリエステル樹脂組成物に添加したマンガン化合物に由来するものである。

ポリエステル樹脂組成物に対するマンガン元素の含有量、すなわち用いたマンガン化合物のマンガン元素の換算量は、重量基準で1～400ppmとすることが好ましい。また、リン元素に対するマンガン元素のモル比率(Mn/P)としては、0.1～200とすることが好ましい。これらのように調製することで、重合活性の低下を抑制することができ、それにより得られるポリマーの色調が良好となり好ましい。マンガン化合物としては例えば、塩化マンガン、臭化マンガン、硝酸マンガン、炭酸マンガン、マンガンアセチルアセトネート、酢酸マンガン四水塩、酢酸マンガン二水塩等が挙げられる。

また第I、II群の本発明のポリエステル樹脂組成物は、製造過程の任意の時点でコバルト化合物を添加する、すなわちコバルト化合物を含有することも、得られるポリマーの色調が良好となり好ましい。コバルト化合物としては例えば、塩化コバルト、硝酸コバルト、炭酸コバルト、コバルトアセチルアセトネート、ナフテン酸コバルト、酢酸コバルト四水塩等が挙げられる。

また、アルカリ金属化合物、アルミニウム化合物、亜鉛化合物、スズ化合物等を含有することも、ポリエステルの色調や耐熱性を向上させる点で、好ましい。

(第I群の本発明)

第I群の本発明のポリエステル樹脂組成物は、チタン元素を含有する等価円直



径が $1\mu\text{m}$ 以上である粒子の個数密度がポリエステル樹脂組成物 $0.02\text{mg}$ あたり $100$ 個未満であることが重要である。ここで等価円直径とは、粒子の投影面積に等しい円が有する直径のことである。

この、チタン元素を含有する粒子が、前述している異物の一つの態様であり、前記個数密度が $100$ 個以上である場合、ポリエステルフイルムとした際に表面粗さが粗くなったり、フィルムの透明性が損なわれることがある。前記個数密度としては、好ましくは $80$ 個/ $0.02\text{mg}$ 未満であり、より好ましくは $50$ 個/ $0.02\text{mg}$ 未満である。チタン元素を含有する粒子、すなわち異物の形成を抑えるには、重合用触媒として用いたチタン化合物が重合反応中に加水分解などされるのを抑制すると良い。

#### (第Ⅱ群の本発明)

第Ⅱ群の本発明のポリエステル樹脂組成物は、有機高分子粒子を含有することが重要である。有機高分子粒子は、ポリエステルフイルム等にした場合に良好な巻き取り性・滑り性を付与する粒子の中でも、ポリエステルとの親和性が高く、また、粒子形状も比較的均一である。

有機高分子粒子の大きさとしては、動的光散乱法による平均粒径が $0.05\sim 3\mu\text{m}$ であることが必要であり、より好ましくは $0.1\sim 2\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.3\sim 1\mu\text{m}$ である。平均粒径が $3\mu\text{m}$ を越えると、フィルターでの濾過において、目詰まりが発生しやすくなり、 $0.05\mu\text{m}$ 未満ではフィルム化後の良好な巻き取り性付与の効果を得ることができない。

また、有機高分子粒子は、その全粒子個数に対する平均粒径の $2$ 倍以上の粗大粒子の個数の分率が $0.01\%$ 以下であることが必要であり、好ましくは $0.005\%$ 以下、より好ましくは $0.001\%$ 以下である。粗大粒子の分率が $0.01\%$ を越えると、フィルム表面において粗大突起数が多くなり、磁気記録媒体用とした際、記録抜け等が発生する。

また、有機高分子粒子の含有量としては、ポリエステル樹脂組成物に対して $0.1\sim 5$ 重量%とする必要があり、好ましくは $0.5\sim 3$ 重量%、より好ましくは $1\sim 2$ 重量%である。粒子の含有量が $0.1$ 重量%未満ではフィルムとした際の

滑り性が不十分であり、一方、5重量%を越えた場合にはフィルム表面の粗度が高くなりすぎて平滑性が損なわれる。

有機高分子粒子の素材としては、架橋ポリスチレン、シリコーン、メラミン／ホルムアルデヒド共重合体、ゼンゾグアナミン、熱硬化性エポキシ、架橋ポリエステルなどが挙げられる。なかでも、架橋ポリスチレンが好ましく、より具体的にはビニルベンゼン—ジビニルベンゼン共重合体が粒子の耐熱性やポリエステルとの親和性の観点から好ましい。

また、有機高分子粒子は、耐熱性の点から、その架橋度が50%以上であることが好ましく、より好ましくは65%以上、さらに好ましくは80%以上である。ここで言う有機粒子の架橋度とは、全モノマーに対する架橋性モノマーの重量仕込み量比のことであり、架橋性モノマーとしては、ジビニルベンゼンに代表される非共役ジビニル化合物、あるいはトリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートに代表される多価アクリレート化合物などの、2個以上、好ましくは2個の共重合性二重結合を有する化合物を好ましく用いることができる。

有機高分子粒子の形状としては、フィルムでの滑り性付与に効果的である点で、球状、特に真球状であるものが好ましい。またその構造としては複合粒子（コア／シェル型）、中空粒子等でも良い。また、シランカップリング、チタネートカップリング処理等の表面処理が施されていてもよい。

また第II群の本発明のポリエステル樹脂組成物は、水溶性高分子を含有することが有機高分子粒子の分散性を向上させる上で好ましい。

水溶性高分子の含有量は、有機高分子粒子に対して0.1～5重量%とすることが好ましく、より好ましくは0.4～3重量%、更に好ましくは0.8～2重量%である。0.1重量%以上とすることで有機高分子粒子の分散性を良好なものとし、5重量%以下とすることで、フィルム表面の粗大突起の原因となるのを防ぐことができる。

かかる水溶性高分子としては、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、カルボキシルメチルセルロース等を採用することができ、特に、ポリビニルピロ

リドン等、ピロリドン残基を有するものが有機高分子粒子の分散性向上の観点から好ましい。

水溶性高分子は、有機高分子粒子スラリーに予め添加して粒子に表面処理しておき、これをポリエステルに熔融混練することが良好な分散性を得る上で好ましい。

### (第Ⅲ群の本発明)

第Ⅲ群の本発明のポリエステル製造用触媒は、下記一般式 7 または 8 で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物（以下、化合物  $\alpha$  とも呼ぶ。）と、ドナー原子として窒素原子、硫黄原子および酸素原子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の原子を含んでいる少なくとも 2 座以上で配位可能な配位子化合物（以下、化合物  $\beta$  とも呼ぶ。）との反応生成物を含んでいる。



式 7, 8 中、R は、2 ～ 10 個の炭素原子を有する有機基であり、有機基 R は互いに同一でも異なってもよい。また m は 1 ～ 4 の整数である。また、R は、アルキル基である場合も好ましい。

第Ⅲ群の本発明のポリエステル製造用触媒において、化合物  $\alpha$  と化合物  $\beta$  は、化合物  $\beta$  を配位子とする反応生成物を形成していることが重要である。

化合物  $\alpha$  は重縮合反応に対する活性を有しており、いわゆる重合触媒としての役割を担っている。一方、化合物  $\beta$  は得られるポリエステルの色調を改善する役割を担っている。化合物  $\alpha$  と化合物  $\beta$  からなる反応生成物を触媒として用いることによって色調や耐熱性に優れ、ポリエステルの生産性を高めることができる。ここで、この反応生成物は化合物  $\alpha$  に配位子化合物  $\beta$  を配位させており、色調を改善する目的で配位子化合物  $\beta$  をそのままポリエステルの添加させた場合と明らかに異なる。反応生成物にすることにより配位子化合物  $\beta$  をそのままポリエステルの添加したときに問題となる分散性の悪さや反応系外に飛散して生産性を悪化させることを防ぐ。

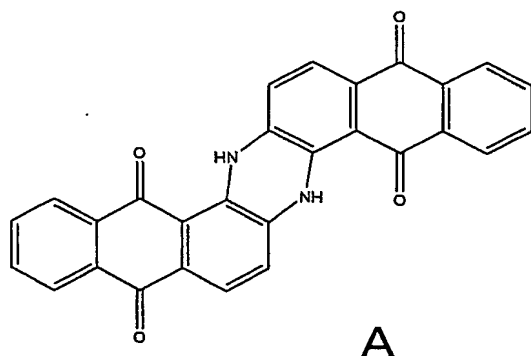
また、化合物  $\alpha$  は、テトラアルコキシチタン化合物またはチタンキレート化

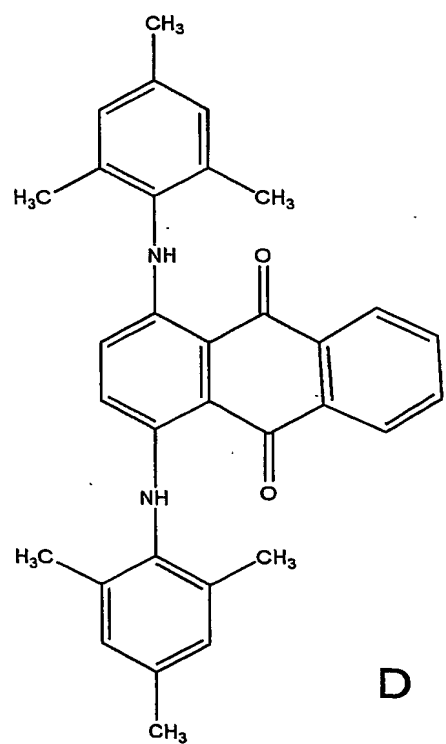
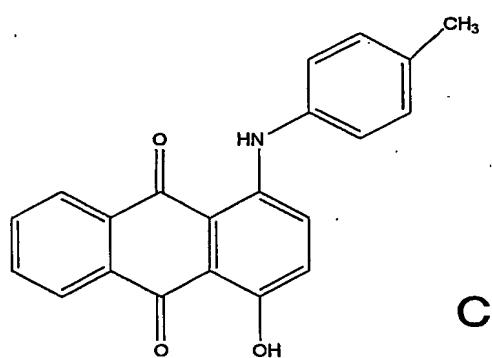
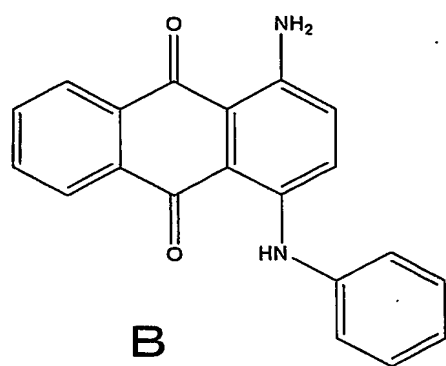
物であることも好ましい。

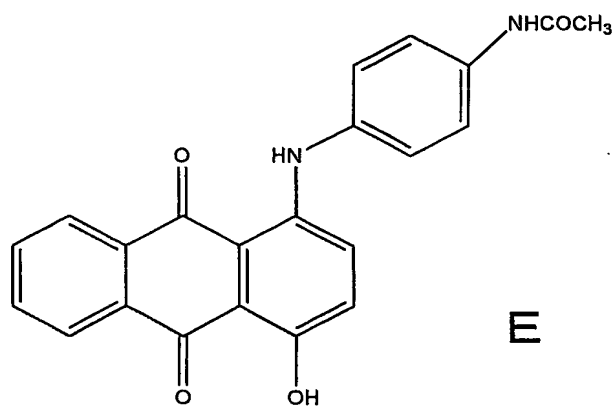
テトラアルコキシチタン化合物としては例えば、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、テトラ（２－エチルヘキシル）チタネート、テトラメチルチタネートなどのテトラアルコキシチタン化合物などを挙げることができ、なかでも、テトラブチルチタネートが好ましい。

チタンキレート化合物としては例えば、チタンアセチルアセトネート、チタンテトラアセチルアセトネート、チタンオクチレングリコレート、チタンラクテート、チタンエチルアセトアセテート、クエン酸チタン、チタンペルオキシクエン酸チタンアンモニウムなどを挙げることができ、なかでも、配位子化合物βとの反応性の良好なチタンアセチルアセトネート、クエン酸チタン、チタンペルオキシクエン酸チタンアンモニウムなどが好ましい。

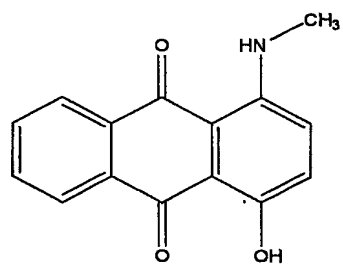
配位子化合物βとしては、インダンスロン、アンスラキノン、メチンおよび無金属フタロシアニンからなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物であることも好ましく、インダンスロンとしては例えばAのような構造式を有するものを、アンスラキノンとしては例えばB、C、D、E、Fのような構造式を有するものを、メチンとしては例えばGのような構造式を有するものを、無金属フタロシアニンとしては例えばHのような構造式を有するものを、好ましく採用することができる。



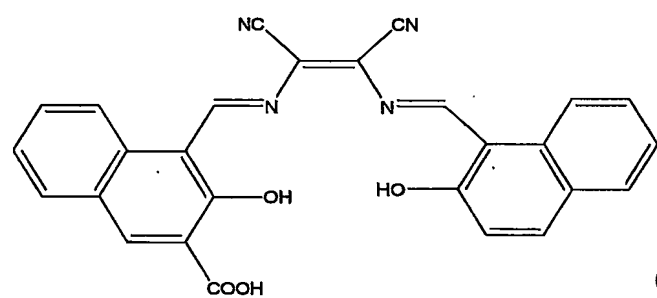




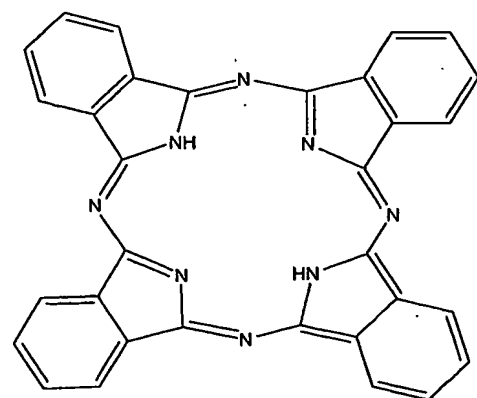
E



F



G



H

反応生成物中の化合物  $\alpha$  と配位子化合物  $\beta$  のモル比については、 $0.001 \leq (\beta \text{ のモル量} / \alpha \text{ のモル量}) \leq 1$  が好ましい。0.001 以上とすることで、配位子化合物  $\beta$  による、分散性が良好で反応系外への飛散を抑制し、また良好な色調改善がされる配位効果も得られる。また、1 以下とすることで、ポリマーの過剰な青味を抑えることができる。

化合物  $\alpha$  と配位子化合物  $\beta$  との反応生成物は、たとえば、溶媒に配位子化合物  $\beta$  を溶解し、化合物  $\alpha$  を加え、反応系を  $0 \sim 200^\circ\text{C}$  で 10 分以上、好ましくは常温  $\sim 150^\circ\text{C}$ 、より好ましくは  $40 \sim 150^\circ\text{C}$  で 30 分  $\sim$  2 時間、加熱することによって得ることができる。また、化合物  $\alpha$  と化合物  $\beta$  は混合して特に加熱処理せずにポリエステル重合系へ添加して反応生成物を生成しうる。

溶媒としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、酢酸などを用いることができ、ポリエステルの原料に親和性の高いものが好ましい。

化合物  $\alpha$  と配位子化合物  $\beta$  との反応生成物は、エバポレーターや遠心分離機やろ過法などを用いて分離した後、再結晶し精製し、その精製物を触媒として用いることができる。

第Ⅲ群の本発明のポリエステル樹脂組成物は、第Ⅲ群の本発明のポリエステル製造用触媒を用いて製造したものである。

第Ⅲ群の本発明のポリエステル樹脂組成物に対する第Ⅲ群の本発明のポリエステル製造用触媒の添加量は、チタン元素に換算して重量基準で  $1 \sim 30 \text{ ppm}$  が好ましい。1 ppm 以上とすることで、十分な触媒活性を得ることができ、 $30 \text{ ppm}$  以下とすることで、良好なポリマーの色調および耐熱性を維持することができ、触媒起因の異物を抑制することもできる。

また、エステル化反応あるいはエステル交換反応には、各種の触媒を用いることができる。例えば、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、酢酸リチウムなどの酢酸塩などを用いることができる。

また、第Ⅲ群の本発明のポリエステル樹脂組成物には、色調改善剤としてリン化合物を添加することも好ましい。

かかるリン化合物としては例えば、リン酸、モノメチルリン酸、モノエチルリン酸、トリメチルリン酸などのリン酸系や、亜リン酸、ジメチルホスファイト、トリメチルホスファイトなどの亜リン酸系や、フェニルホスホン酸、ジメチルフェニルホスホネート、ジメチルベンジルホスホネート、ジメチルメチルホスホネート、ジプロピニルメチルホスホネート、ジエチルホスホノ酢酸エチルなどのホスホン酸系や、ジフェニルホスフィン酸などのホスフィン酸系などが挙げられる。

かかるリン化合物のポリエステル樹脂組成物に対する添加量は、リン元素に換算して重量基準で1～50ppmが好ましく、より好ましくは5～20ppmである。1ppm以上、好ましくは5ppm以上とすることで、チタンによる色の変化を抑えることができ、20ppm以下とすることで、第Ⅲ群の本発明のポリエステル製造用触媒の重合活性を維持することができる。

また、第Ⅲ群の本発明のポリエステル樹脂組成物には、アルカリ土類金属化合物を添加することも好ましい。アルカリ土類金属化合物のポリエステル樹脂組成物に対する添加量は、アルカリ土類金属元素の合計量の重量換算で、0～80ppmが好ましく、より好ましくは1～60ppmである。かかる範囲内とすることで、ポリエステル樹脂組成物の生産性が良好で耐熱性も維持できる。

#### (第Ⅰ～Ⅲ群の本発明)

第Ⅰ～Ⅲ群の本発明のポリエステル樹脂組成物は、さらに、酸化チタン、酸化ケイ素、炭酸カルシウム、チッ化ケイ素、クレー、タルク、カオリン、カーボンブラック等の顔料、着色防止剤、抗酸化剤、帯電防止剤、結晶核剤、無機粒子、有機粒子、減粘剤、熱安定剤、滑剤、赤外線吸収剤、紫外線吸収剤などを含有していてもよい。

第Ⅰ～Ⅲ群の本発明のポリエステル樹脂組成物は、熔融時の体積比抵抗が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^7 \sim 5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ である。そうすることにより、静電印加法においてフィルムとキャストイングドラムとの間の密着性がよく空気が入りにくくなり、表面平滑性や厚み均一性に優れたフィルムを成形することができ、あるいは製膜速度を上げることができる。熔融時の体積比抵抗は、ポリエステル樹脂に対するアルカリ



土類金属元素およびリン元素の含有量を調整することによって制御できる。例えば、アルカリ土類金属元素を増量し、リン元素を減量すれば体積比抵抗値は小さくなる傾向にあり、逆にアルカリ土類金属元素を減量し、リン元素を増量すれば体積比抵抗値は大きくなる傾向にある。

ポリエステル製造プロセスとして、例えばポリエチレンテレフタレートは通常、次のいずれかのプロセスで製造される。

(1) テレフタル酸とエチレングリコールを原料とし、直接エステル化反応によって低重合体を得、さらにその後の重縮合反応によって高分子量ポリマーを得るプロセス。

(2) ジメチルテレフタレートとエチレングリコールを原料とし、エステル交換反応によって低重合体を得、さらにその後の重縮合反応によって高分子量ポリマーを得るプロセス。

これらの反応は、回分式、半回分式あるいは連続式等の重合方法に適応し得る。

上記(1)のエステル化反応は無触媒でも反応は進行するが、前述のチタン化合物を触媒として添加してもよい。この場合、チタン化合物は、原料仕込みの直後に仕込んで良いし、原料と同伴させて反応系内に仕込んで良い。

また、上記(2)のエステル交換反応については、マンガン、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、リチウム等の化合物や前述のチタン化合物を触媒として用いて反応を進行させるとよい。

これらの反応において触媒を使用した場合には、リン化合物は、反応に用いた触媒を不活性化するという意味合いでも、これらの反応が実質的に完結した後に投入される。

上記(1)または(2)の一連の反応の任意の段階、好ましくは(1)においてはエステル化反応、(2)においてはエステル交換反応により低重合体を得た後に、第II群の本発明においては有機高分子粒子、また各種の添加物を添加した後、重縮合触媒としてチタン化合物を添加し重縮合反応を行い、高分子量のポリエチレンテレフタレートを得ることができる。

エステル化反応工程においては、塩基性化合物を少量添加することも、副反応

生成物の少ないポリエステル樹脂組成物が得られるので好ましい。このような塩基性化合物としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ベンジルメチルアミンなどの三級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの四級アミン、また、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ナトリウムなどが挙げられる。

重縮合工程においてポリエステルの熱分解などの副反応を防止するために安定剤を添加しても良い。安定剤としては、ジエチル [[3, 5-ビス (1, 1-ジメチルエチル) -4-ヒドロキシフェニル] メチル] フォスフォネート、テトラキス {メチレン-3-(ドデシルチオ) プロピオネート} メタン、テトラキス {メチレン-(3, 5-tert-ブチル-4-ヒドロキシハイドロシンナメート)} メタン、トリデシルフォスフェート、トリス (2, 4-ジブチルフェニル) フォスファイト、テトラキス {メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート} メタン、ビス (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイトなどが挙げられ、これらを単独あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

安定剤の添加量としては、得られるポリエステル樹脂組成物に対して、0.03～2重量%が好ましく、より好ましくは0.05～1.9重量%である。0.03重量%以上とすることで、酸化安定性向上の実効を得ることができる。また2重量%以下とすることで、重縮合反応が阻害されるのを防ぐことができる。

#### (第Ⅲ群の本発明)

ただし、安定剤を予め第Ⅲ群の本発明のポリエステル製造用触媒と混合して添加する場合には、添加量を0.003～1重量%とすることも好ましい。特に、ジエチル [[3, 5-ビス (1, 1-ジメチルエチル) -4-ヒドロキシフェニル] メチル] フォスフォネート、ビス (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイトは第Ⅲ群の本発明のポリエステル製造用触媒との組み合わせに好適であり、0.003～0.1重量%添加することで耐熱性、異物、色調の点で優れたポリエステル樹脂組成物を得ることが

できる。

(第 I ～ III 群の本発明)

リン化合物は前記のとおりエステル化、エステル交換反応に用いた触媒を不活性化し、また重合触媒としてのチタン化合物の活性を制御するためにも、エステル化反応またはエステル交換反応の終了後、重縮合反応の開始前に好ましく仕込まれるが、この場合、チタン化合物がリン化合物と接触することによる触媒としての失活を防ぐために、異なる反応槽に投入する方法や、同一の反応槽でもチタン化合物とリン化合物の投入時期を 1 ～ 15 分ずらす方法や、投入位置を離す方法も好ましい。

第 I ～ III 群の本発明で用いるチタン化合物及びリン化合物は、ポリエステルの反応系にそのまま添加してもよいが、予めエチレングリコールやプロピレングリコール等のポリエステルを形成するジオール成分を含む溶媒と混合し、溶液またはスラリーとし、必要に応じてチタン化合物またはリン化合物合成時に用いたアルコール等の低沸点成分を除去した後、反応系に添加すると、ポリマー中での異物生成がより抑制されるため好ましい。

また、チタン化合物とリン化合物とを予め反応させたものを触媒として用いることもできる。その方法としては例えば、

(1) チタン化合物を溶媒に混合してその一部または全部を溶媒中に溶解し、この混合溶液に、リン化合物を原液でまたは溶媒に溶解希釈させて滴下する。

(2) チタン化合物に配位子を配位させた錯体を用いる場合には、チタン化合物、またはヒドロキシカルボン酸系化合物や多価カルボン酸系化合物等の配位子化合物を溶媒に混合してその一部または全部を溶媒中に溶解し、この混合溶液に、錯体を形成する相手となる配位子化合物またはチタン化合物を原液でまたは溶媒に溶解希釈させて滴下する。そしてさらにリン化合物を原液でまたは溶媒に溶解希釈させて滴下する。

上記 (1) (2) の反応条件としては、0 ～ 200℃で1分間以上が好ましく、より好ましくは20 ～ 100℃で2 ～ 100分間である。また、この際の反応圧力には特に制限はなく、常圧でも良い。また、ここで用いる溶媒としては、チタ

ン化合物、リン化合物やカルボニル基を含有する配位子化合物の一部または全部を溶解し得るものから選択することができるが、好ましくは、水、メタノール、エタノール、エチレングリコール、プロパシジオール、ブタンジオール、ベンゼン、キシレンから選ばれる。

## (第Ⅱ群の本発明)

第Ⅱ群の本発明において用いられる有機高分子粒子は例えば、乳化重合、ソープフリー乳化重合、シード乳化重合、懸濁重合、分散重合、２段階膨張重合等によって製造することができる。

有機高分子粒子は、ポリエステル中に単分散させることが好ましい。かかる状態のポリマーは、有機高分子粒子とポリマーを熔融混練することで得られ、具体的には例えば、有機高分子粒子を水および／又は沸点 200℃以下の有機化合物のスラリーとし、スラリーの状態でポリエステルに添加し、ペント式成型機によりスラリーの水および／又は沸点 200℃以下の有機化合物を除去しながら熔融混練することにより得られる。

沸点 200℃以下の有機化合物としては例えば、メタノール、エタノール、エチレングリコールなどのアルコール類、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素化合物、エステル類、ケトン類、アミン類などが挙げられる。ハンドリング性、除去性などの観点からは水をスラリーの媒体として用いるのが好ましい。

また、有機高分子粒子のスラリー中には、有機高分子粒子の製造において用いられた、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウムなどのアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノステアレートなどのノニオン系界面活性剤等が含まれる。

ペント式成型機は少なくとも１つのベント口を設けた熔融成型機で、例えば押出成型機であっても射出成型機であってもよい。水および／又は沸点 200℃以下の有機化合物を除去するためのベント口の少なくとも１つは減圧下に保持し、その減圧度は 13 KPa 以下に保持することが好ましく、より好ましくは 7 KPa 以下、更に好ましくは 4 KPa 以下である。

第Ⅰ～Ⅲ群の本発明のポリエステルフィルムは、それぞれ対応する第Ⅰ～Ⅲ群の本発明のポリエステル樹脂組成物を含むものである。

また第Ⅰ～Ⅲ群の本発明の積層ポリエステルフィルムは、それぞれ対応する第Ⅰ～Ⅲ群の本発明のポリエステル樹脂組成物を少なくとも１層に用い、複数層に積層したポリエステルからなるものである。本発明のポリエステル樹脂組成物を用いた層と、他のポリエステル樹脂組成物を用いた層との積層構成とすることにより、それぞれの層の特性を併せ持った積層フィルムとすることもできる。

本発明のポリエステルフィルム、あるいは本発明の積層ポリエステルフィルムの本発明のポリエステル樹脂組成物を用いる層には、本発明のポリエステル樹脂組成物を単独で用いてもよいし、他のポリエステル樹脂組成物に本発明のポリエステル樹脂組成物を１重量％以上混合して用いても良い。混合して用いる態様も、他品種の生産性や耐熱性の向上の観点から好ましい。

(第Ⅰ，Ⅱ群の本発明)

第Ⅰ，Ⅱ群の本発明のポリエステル樹脂組成物は、前述の通りアンチモン元素の含有量が３０ppm以下であるので、積層ポリエステルフィルムとすると、積層相手のポリエステルがアンチモン元素を重量基準で３０ppmを超えて含むものであっても、積層フィルム全体としてはアンチモンの使用量を低く抑えたことになるので、積層ポリエステルフィルムとすることは好ましい。

また、第Ⅰ，Ⅱ群の本発明の積層ポリエステルフィルムは、例えば磁気記録媒体に好ましく用いられるが、その場合等は、第Ⅰ，Ⅱ群の本発明のポリエステル樹脂組成物からなる層が少なくとも片表面を構成することが好ましい。第Ⅰ，Ⅱ群の本発明のポリエステル樹脂組成物を用いることにより、粗大突起やキズが少ないなど表面性にすぐれ、滑り性にも優れたフィルムとなり、磁気記録媒体におけるフィルム表面特性に対する厳しい要求にも応えうるからである。

次に、ポリエステルフィルムの製造工程について溶融押出製膜方法を例に説明する。

まずポリエステル樹脂組成物を用意し、必要に応じて、事前乾燥を熱風中あるいは減圧下で行い、１軸もしくは２軸の溶融押出機に供給する。

押出機内において、融点以上に加熱され溶融された樹脂は、ギヤポンプ等でその押出量を均一化され、フィルタ等を介して異物や変性した樹脂がろ過される。さらに、樹脂は、T型口金等のダイにて成形された後、吐出される。

積層フィルムとする場合には、例えば、2台以上の押出機を用いて異なる流路から送り出されたポリエステル樹脂を矩形積層部を備えたフィードブロックやスタティックミキサー、マルチマニホールドダイ等を用いて積層する方法等を使用することができる。スタティックミキサーとしては、パイプミキサー、スクエアーミキサー等が挙げられるが、積層の均一性の観点からはスクエアーミキサーを用いることが好ましい。

このようにしてダイから吐出された積層構造を有するシートまたは単膜シートは、キャストイングドラム等の冷却体上に押し出され、冷却固化され、キャストイングフィルムとなる。冷却体上に押し出す際、ワイヤー状、テープ状、針状あるいはナイフ状等の電極を用いて、静電気力により冷却体に密着させ（静電印加キャスト）、急冷固化させるのが好ましい。

キャストイングフィルムは未延伸フィルムであるので、用途に応じて二軸延伸し、配向ポリエステルフィルムとするとよい。二軸延伸とは、縦方向および横方向に延伸することをいう。延伸は、逐次二軸延伸としても良いし、同時に二方向に延伸してもよい。また、さらに縦および／または横方向に再延伸を行ってもよい。

ここで、縦方向への延伸とは、フィルムに長手方向の分子配向を与えるための延伸をいい、例えば、ロールの周速差により施される。この延伸は1段階で行ってもよく、また、複数本のロール対を使用して多段階に行っても良い。延伸の倍率としては、2～15倍が好ましく、より好ましくは2.5～7倍、さらに好ましくは5倍以下である。

また、例えば縦延伸後のフィルムの表面に、グラビアコーターやメタリングバー等のコーティング技術を用いて、コーティングを施すことにより、易接着層、易滑層、粒子層等を付与してもよい。また、コーティングは、縦延伸と横延伸の間の他、延伸前や延伸後に施しても良いし、インラインコーティングでもよいし、

オフラインコーティングでもよい。

また、横方向の延伸とは、フィルムに幅方向の配向を与えるための延伸をいい、例えば、テンターを用いて、フィルムの両端をクリップで把持しながら搬送して、幅方向に延伸する。延伸の倍率としては、2～10倍が好ましく、より好ましくは5倍以下である。

また、同時二軸延伸は、テンター内にてフィルムの両端をクリップで把持しながら搬送しつつ、縦方向および横方向に同時に延伸することにより行うことができる。

こうして二軸延伸されたフィルムは、平面性、寸法安定性を付与するために、テンター内等で延伸温度以上融点以下の熱処理を行うのが好ましく、熱処理後、均一に徐冷し、室温まで冷やして巻き取られる。熱処理温度としては120℃～240℃であることが、平面性、寸法安定性等の点からは好ましい。

第Ⅰ～Ⅲ群の本発明のポリエステルフィルムは、異物をほとんど含有しないため、表面平坦性が優れている。そのフィルム表面平均粗さ $R_a$ は0.5～30nmであることが好ましく、より好ましくは1～20nmであり、さらに好ましくは1～10nmである。

第Ⅰ～Ⅲ群の本発明のポリエステルフィルムおよび積層ポリエステルフィルムは、フィルム表面平均粗さが小さく、磁気記録媒体用ベースフィルムとして用いると好適である。すなわち、第Ⅰ～Ⅲ群の本発明の磁気記録媒体は、それぞれ対応する第Ⅰ～Ⅲ群の本発明の積層ポリエステルフィルムあるいはポリエステルフィルムを用いてなるものである。特に、記録密度が高いコンピューターデータ記録用磁気記録媒体やデジタルビデオテープ用として好適である。

(第Ⅲ群の本発明)

さらに第Ⅲ群の本発明は、良好な色調( $b$ 値)を呈し、また異物が少なく熔融熱安定性にも優れるので、繊維用途や、包装材料、光学材料などの用途にも好適に使用できる。

## 実施例

以下実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

### (測定方法)

(実施例 1 ～ 14、比較例 1 ～ 5)

(1. 1) ポリエステル樹脂組成物中のチタン元素、リン元素、アンチモン元素等の含有量

ポリエステル樹脂組成物 8 g を溶融し板状に成型し、蛍光 X 線装置として理学電機社製蛍光 X 線装置 3270 番型を用い、蛍光 X 線の強度を測定した。この値を含有量既知のサンプルで予め作成した検量線に照らし合わせ、各元素の含有量に換算した。

(1. 2) ポリエステル樹脂組成物中の粗大異物の数 (チタン元素含有粒子の個数密度)

以下のような手順で、試料の準備・測定を行った。

#### (1. 2. 1) プレパレート作製

ポリエステルチップを希塩酸で洗浄し、その後、精製水で洗浄した後、スライドガラスの上に前記ポリエステルチップから採取した試料 0.2 mg を乗せ、280℃にて溶融し、挟み込むようにカバーガラスをその上に置いた。試料はスライドガラスとカバーガラスとの間で引き延ばされた状態になり、280℃に加熱された状態でカバーガラスをスライドさせながら相互に剥離した。これを室温にて冷却し、カバーガラス上にポリマー薄膜が形成されたプレパレートを作成した。プレパレート上のポリマー薄膜には鋭利なカミソリにて10行×10列の切れ込みを入れ、合計100個の升目を作成した。

#### (1. 2. 2) 光学顕微鏡による粒子の計測

光学顕微鏡として、Leitz社製Metaloplanを使用した。光学顕微鏡の対物レンズを32倍に設定して、暗視野法で検鏡し、画像解析装置のハイビジョンモニターにその画像を取り込んだ。このとき、対物レンズが高倍率であり焦点深度が小さくなるため、上側の面にピントを合わせると上側の表層約1 μm程度の部分を観察することになる。



光学顕微鏡は、(株) ピアス製ハイビジョンパーソナル画像解析システム 'P I A S - I V' に接続した。モニター上での観察倍率は1, 560倍とした。画像の入力は白黒画像で、入力した画像は二値化を行って輝度変換するようにしたが、その設定は、あらかじめブランク値として試料をセットしない条件で観察したときの輝度平均値が183になるように、光学顕微鏡の絞り等の明るさを調節し、試料をセットした状態での濃度レベルを表す輝度値は160に設定した。

二値化して得られた画像の、粒子に該当する影の部分の等価円の直径を粒子径とし、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上の粒子個数をカウントし、その粒子位置を升目から読みとった。

#### (1. 2. 3) チタン元素の有無の確認

上記(1. 2. 2)にて観察後のプレパレートに対し、ポリマー薄膜部のプラズマ灰化处理を施し、さらにカーボン蒸着をおこない、光学顕微鏡で $1\mu\text{m}$ 以上とカウントされた粒子の存在する升目をSEM-XMAにて観察し、該当粒子に含有されるチタン元素の有無を確認した。

このようにしてチタン元素を含有する $1\mu\text{m}$ 以上の粒子個数をポリマー0.02mgあたりに換算した数値を粒子個数密度とした。

#### (1. 3) 樹脂組成物の熔融時の体積比抵抗

樹脂組成物を減圧乾燥後、内径50mmの試験管に入れ、窒素雰囲気下でフィルム製造温度(280℃)にて熔融した後、熔融樹脂中に一對の銅製電極を挿入し、直流電圧を印加し、次式によって熔融樹脂の体積比抵抗 $[\rho]$ を求めた。単位は $\Omega \cdot \text{cm}$ である。

$$[\rho] = (V \times S) / (I \times D)$$

ここで、Vは印加電圧(V)、Sは電極面積( $\text{cm}^2$ )、Iは電流値(A)、Dは電極距離( $\text{cm}$ )である。

#### (1. 4) キャスト表面性

キャストされたシートの表面 $10\text{m}^2$ 以上に光を当て、その反射光を肉眼で見てクレーターなどの表面凹凸が認められるかどうかで判定した。判定基準は、全く表面に凹凸が見られない場合を○、表面の一部に凹凸があるが、深さが0.1

$\mu\text{m}$ 未満と浅く、延伸によって消失する場合を $\Delta$ 、全面に凹凸が見られる場合を $\times$ とした。

(1. 5) 表面粗さ  $R_a$

JIS-B0601に則り測定をおこなった。

(株)小坂研究所製の高精度薄膜段差計ET-10を用い、触針先端半径 $0.5\mu\text{m}$ 、針圧 $5\text{mg}$ 、測定長 $1\text{mm}$ 、カットオフ $0.08\text{mm}$ にて測定した。

(1. 6) ドロップアウト特性

ドロップアウト個数は、市販のHi8用VTRを用い、TV試験信号発生器から $4.4\text{MHz}$ の信号を供給し、ドロップアウトカウンターを用いて再生信号の減衰が $-16\text{dB}$ 以上、長さが $15\mu\text{s}$ 以上のドロップアウト個数を求めた。 $25^\circ\text{C}$ 、 $65\%\text{RH}$ 下で3分間再生／巻き戻しを100回繰り返した後、3分間再生した際のドロップアウトの個数を1分間当たりの個数に換算し、次の基準にて判定した。

0～15個／分：優（合格）

16～30個／分：良（合格）

31個／分以上：不良（不合格）

（実施例15～19、参考例1～3、比較例6，7）

(2. 1) ポリエステル中のチタン元素、リン元素、アンチモン元素等の含有量  
上記(1. 1)と同様にして測定した。

(2. 2) 有機高分子粒子の平均粒径

大塚電子社製PAR-IIIを用いて動的光散乱法により測定した。

(2. 3) 有機高分子粒子中の平均粒径の2倍以上の粗大粒子の個数の分率

(2. 3. 1) スラリーでの測定

水を媒体とし、有機高分子粒子が20重量%であるスラリーを1000倍に純水で希釈し、Sysmex社製FPIA-2100を用いて平均粒径の2倍以上の粗大粒子個数を測定した。測定に用いたサンプル量から粒子総重量を計算し、有機高分子粒子の密度（各実施例等において、約 $1\text{g}/\text{cm}^3$ ）で除して、総粒子個数を求め、前述の粗大粒子個数を総粒子個数で除することで有機高分子粒子

中の平均粒径の2倍以上の粗大粒子の分率とした。

#### (2. 3. 2) 樹脂組成物での測定

有機高分子粒子を含有する樹脂組成物0.1gに、オルトクロロフェノールを10mL加え、100℃で30分以上攪拌しながら溶解した後、常温となるまで室温で放置した。その後、ジクロロメタンで5倍以上に希釈し、Sysmex社製FPIA-2100を用いて平均粒径の2倍以上の粗大粒子個数を測定した。以降の計算は上記(2. 3. 1)と同様にして行った。

#### (2. 4) ポリマーの固有粘度 ( $[\eta]$ (dL/g))

オルソクロロフェノールを溶媒として、25℃で測定した。

#### (2. 5) キャストドラム、予熱ロール汚れ

製膜開始前にキャストドラム、予熱ロールおよびその周辺を十分に清掃し、製膜開始から48時間後の汚れ状態をそれぞれ目視で観察し、製膜前と変わらずきれいなものを「◎」、一見してほとんど汚れが見られないものを「○」、ごく薄く汚れが確認できるが使用を続けて問題のないものを「△」、汚れがかなり厚く付着し、清掃または交換が必要なものを「×」と評価した。

#### (2. 6) フィルムの表面粗大突起の数

同一の実施例または比較例の2枚のフィルムの測定面100cm<sup>2</sup>同士を重ね合わせて、印加電圧5.4kVの静電気力で密着させた後、2枚のフィルム間で粗大突起の光の干渉によって生じるニュートン環から粗大突起を判定した。光源は、ハロゲンランプに564nmのバンドパスフィルターをかけて用いた。当該ニュートン環は、粗大突起の高さを反映し、2重環以上の粗大突起の突起高さは、光の波長から、0.5μm以上であると言える。

#### (2. 7) フィルム表面傷

連続製膜開始から48時間目の二軸延伸フィルムを、テンターにて横延伸・熱処理を行った幅165cmの20m長で採取し、透過光にて目視でフィルムを観察し、確認できた表面傷の個数を計測した。表面傷の個数が、それぞれ10個以上で、使用に耐えられない場合を「×」、3～9個でかなり表面は悪化しているが使用可能な場合を「△」、1～2個とほとんど傷がなく表面性が良好な場合を

「○」、傷がまったく認められない場合を「◎」として評価した。

(実施例 20～30、比較例 8～12)

(3. 1) ポリエステルのカルボキシル末端基量 (COOH)

Mauriceらの方法「Anal. Chim. Acta, 22, p 363 (1960)」によった。

(3. 2) ポリマーの固有粘度 ( $[\eta]$  (dL/g))

o-クロロフェノールを溶媒として、25℃で測定した。

(3. 3) ポリエステル樹脂組成物中のチタン元素、リン元素、アンチモン元素等の含有量

上記(1. 1)と同様にして測定した。

(3. 4) ポリエステル樹脂組成物中のアルカリ金属元素の含有量

フレイム方式の原子吸光法により測定した。ポリエステル樹脂組成物 8 g を試料とし、フレイムはアセチレン-空気のものを用い、光源として中空陰極ランプを用い、日立製作所社製偏光ゼーマン原子吸光光度計型番 180-80 にて、元素に対応するスペクトルにおける吸光度を測定した。この値を予め作成した検量線に照らし合わせ、元素の含有量に換算した。

(3. 5) 異物数

ポリエステルチップを希塩酸で洗浄し、その後、精製水で洗浄した後、前記ポリエステルチップから 10 mg を採集し、それを 260℃に加熱したプレパレート上で溶解した。当該プレパレートからはおよそ 500 視野観察できるが、そのうち 10 視野観察し、最大直径が 1  $\mu$ m 以上の異物数をカウントした。

(3. 6) 熔融比抵抗

銅板 2 枚を電極として、間にテフロン（登録商標）のスペーサーを挟んで銅板 22 cm<sup>2</sup>、銅板間隔 9 mm の電極を作成した。この電極を 290℃で熔融したポリマー中に沈め、電極間に 5,000 V の電圧を加えたときの電流量から抵抗値を算出した。

(3. 7) 樹脂組成物の熱安定性 (%BB)

樹脂組成物 8 g を試験管に入れ、窒素雰囲気中 0.1 MPa の加圧下、300

℃にて、10分間（ $t_0$ ）、6時間（ $t$ ）の熱処理を行い、それぞれのときの固有粘度 $[\eta]_{t_0}$ 、 $[\eta]_t$ を測定し、以下の式により算出した。

$$\%BB_t = (1/[\eta]_t^{(1/0.75)} - 1/[\eta]_{t_0}^{(1/0.75)})$$

### （3.8）樹脂組成物の色調

樹脂組成物チップをスガ試験機（株）社製の色差計（SMカラーコンピュータ形式SM-3CH）を用いて、光学条件は45°入射、垂直受光、光源としてはC光を用い2°視野にてハンター値（L、a、b値）として測定した。

### （3.9）静電印加キャスト性

溶融押し出ししたフィルムの上に設置した電極と回転冷却体との間に6kVの直流電圧を印加し、キャスト速度を上昇させていき、印加ムラが発生したときのキャスト速度から、次の基準に従って判定した。B以上を合格とした。

60 m/min < S

50 ~ 60 m/min A

40 ~ 50 m/min B

30 ~ 40 m/min C

< 30 m/min D

### （3.9）フィルムの粗大突起数H1、H2

上記（2.6）と同様にして、ニュートン環により観察した。1重環のニュートン環を呈する粗大突起の数をH1、2重環以上を呈する粗大突起の数をH2とした。

尚、上記測定面積で測定困難である場合には、測定面積を適宜変更し、100 cm<sup>2</sup>に換算しても良い。（例えば、測定面積1 cm<sup>2</sup>として、50視野について測定し、100 cm<sup>2</sup>に換算する。）

また、上記手法での測定が困難である場合は、3次元粗さ計（小坂研究所製SE-3AK：下記条件で、フィルム幅方向に走査して50回測定を行う。触針先端半径2 μm、触針荷重0.07 g、測定面積幅0.5 mm×長さ15 mm（ピッチ0.1 mm）、カットオフ値0.08 mm）を用いて、高さ0.28 μm以上の突起個数と高さ0.56 μm以上の突起個数を測定し、100 cm<sup>2</sup>に換算

することによって、H 1、H 2を求めても良い。さらに、必要に応じて、原子間力顕微鏡（A F M）や4検出式S E Mなど公知のフィルム表面の突起個数測定手法を併用しても良い。

〔触媒A：クエン酸キレートチタン化合物〕

攪拌機、凝縮器及び温度計を備えた3 Lのフラスコ中に温水（371 g）を仕込み、これにクエン酸・一水和物（532 g、2.52モル）を溶解させた。この溶液を攪拌しながら、同溶液に滴下漏斗からチタンテトライソプロポキシド（288 g、1.00モル）をゆっくり加えた。この混合物を1時間加熱、還流させて曇った溶液を生成させ、その後、イソプロパノール／水混合物を減圧下で蒸留・除去した。生成物を含む溶液を70℃より低い温度まで冷却し、その溶液を攪拌しながら、NaOH（380 g、3.04モル）の32重量％水溶液を滴下漏斗によりゆっくり加えた。得られた生成物をろ過し、次いでエチレングリコール（504 g、80モル）と混合し、そして減圧下で加熱してイソプロパノール／水を除去し、わずかに曇った淡黄色の生成物（Ti元素含有量3.85重量％）を得た。これをエチレングリコールで希釈し、チタン化合物1重量％のエチレングリコール溶液を得た。このクエン酸キレートチタン化合物を触媒Aとした。

〔触媒B：乳酸キレートチタン化合物〕

攪拌機、凝縮器及び温度計を備えた2 Lのフラスコを用い、攪拌されているチタンテトライソプロポキシド（285 g、1.00モル）に滴下漏斗からエチレングリコール（218 g、3.51モル）を加えた。添加速度は、反応熱がフラスコ内容物を約50℃に加温するように調節した。その反応混合物を15分間攪拌し、その反応フラスコに乳酸アンモニウム（252 g、2.00モル）の85重量％水溶液を加え、透明な淡黄色の生成物（Ti元素含有量6.54重量％）を得た。これをエチレングリコールで希釈し、チタン化合物1重量％のエチレングリコール溶液を得た。この乳酸キレートチタン化合物を触媒Bとした。

〔触媒C：チタンアルコキシド化合物〕

攪拌機、凝縮器及び温度計を備えた2 Lのフラスコを用い、攪拌されているチタンテトライソプロポキシド（285 g、1.00モル）に滴下漏斗からエチレ

ングリコール（496 g、8.00モル）を加えた。添加速度は、反応熱がフラスコ内容物を約50℃に加温するように調節した。その反応フラスコに、NaOH（125 g、1.00モル）の32重量%水溶液を滴下漏斗によりゆっくり加えて透明な黄色の液体を得た（Ti元素含有量4.44重量%）。これをエチレングリコールで希釈し、チタン化合物1重量%のエチレングリコール溶液を得た。このチタンアルコキシド化合物を触媒Cとした。

#### [実施例1]

（コロイダルシリカ粒子のエチレングリコールスラリー）

40重量部のエチルアルコールに4重量部の飽和アンモニア水を混合し、これを攪拌しながら4重量部の4ペンチルケイ素を添加して平均粒子径が0.1 μmのコロイダルシリカを得た。ついでエチレングリコールを100重量部添加し、加熱することでエチルアルコールおよび水を留出させ、コロイダルシリカのエチレングリコールスラリーを得た。

（ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物の製造）

予めビス（ヒドロキシエチル）テレフタレート約120重量部を仕込み、温度を250℃に保持したエステル化反応槽に、高純度テレフタル酸100重量部とエチレングリコール43重量部とからなるテレフタル酸のエチレングリコールスラリーを4時間かけて連続的に供給し、供給終了後もさらに1時間かけて水を留出させながらエステル化反応を行った。その後、エステル化反応生成物の120重量部を重縮合反応槽に移送した。

引き続いて、エステル化反応生成物が移送された前記重縮合反応槽に、ジエチルホスホノ酢酸エチルを0.01重量部添加し、その後さらに酢酸マグネシウム4水塩を0.03重量部、前述の触媒Cをチタン元素として5 ppmとなるように添加した。ついで、前述のコロイダルシリカのエチレングリコールスラリーをポリマー中の粒子濃度が0.1%となるように添加した。

その後、低重合体を攪拌しながら、反応系を250℃から285℃まで徐々に昇温するとともに、圧力を100 Paまで下げた。所定の攪拌トルクとなった時点で反応系を窒素ガスによりパージして常圧に戻し、重縮合反応を停止した。

得られた樹脂組成物を、冷水中にストランド状に吐出し、直ちにカッティングしてペレットとした。

ペレットの熔融時（280℃）の体積比抵抗は80MΩ・cm（ $8 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ ）であった。

（ポリエステルフィルムの製膜）

前記のポリエチレンテレフタレート樹脂組成物のペレットを減圧乾燥機にて乾燥し、押出機に供給した。

押出機において、280℃でポリエチレンテレフタレート樹脂組成物を熔融状態とし、ギャポンプおよびフィルタを介した後、Tダイに供給しシート状に成形した後、ワイヤー状電極にて静電印加しながら、表面温度20℃に保たれたキャスティングドラム上で急冷固化した。

このキャストフィルムを、表面温度90℃のロール群で加熱し、縦方向に3.0倍延伸した。

次いで、フィルムをテンターに導き、100℃の熱風で予熱後、横方向に3.3倍延伸した。次いでそのまま、テンター内で200℃の熱風にて熱処理を行い、室温まで徐冷後、巻き取った。得られたフィルムの厚みは、10μmであった。

（磁気記録媒体の製造）

フィルム表面に下記組成の磁性塗料およびバックコート層を塗布した。

（磁性塗料）

・鉄系メタル強磁性粉末	100重量部
・塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体	10重量部
・ポリウレタンエラストマー	10重量部
・ポリイソシアネート	5重量部
・レシチン	1重量部
・メチルエチルケトン	75重量部
・メチルイソブチルケトン	75重量部
・トルエン	75重量部
・カーボンブラック	2重量部



・ラウリン酸	1.5 重量部
(バックコート層塗料)	
・カーボンブラック	100 重量部
・ポリエステルポリウレタン樹脂	100 重量部
・メチルエチルケトン	500 重量部
・トルエン	500 重量部

さらにテスト用小型カレンダー装置（スチロール／ナイロンロール）により温度 70℃、線圧 2,000 N/cm でカレンダー処理した後、70℃で 48 時間キュアをおこなった。その後、テープ原反を 8 mm 幅にスリットし、カセットに組み込んでカセットテープとした。

#### [実施例 2～4]

チタン触媒の種類やその添加量、アルカリ土類金属化合物の種類（実施例 2 は実施例 1 と同様の酢酸マグネシウム 4 水塩。実施例 4 は酢酸カルシウム 1 水塩。）やその添加量、ジエチルホスホノ酢酸エチルの添加量を変更した以外は実施例 1 と同様にポリエチレンテレフタレート樹脂組成物、フィルム、および磁気テープを得た。

#### [比較例 1]

チタン触媒の添加量をチタン元素に換算して重量基準で 60 ppm にした以外は、実施例 1 と同様にしてポリエステル樹脂、フィルム、磁気テープを得た。

チタン元素量が 50 ppm を超えるため、樹脂中に生成した異物粒子量が多く、磁気テープとした際にはドロップアウトが頻発した。

#### [比較例 2]

チタン触媒の添加量をチタン元素に換算して重量基準で 0.2 ppm にした以外は、実施例 1 と同様にしてポリエチレンテレフタレート樹脂組成物等の製造を試みたが、フィルムが形成できる重合度を有した樹脂を得ることができなかった。

#### [比較例 3]

重合用触媒として、触媒 C にかえて三酸化アンチモンとし、その添加量をアンチモン元素に換算して重量基準で 200 ppm となるようにし、また酢酸マグネ

シウム 4 水塩を用いなかった以外は、実施例 1 と同様にしてポリエチレンテレフタレート樹脂組成物を得た。

該樹脂組成物を用いて実施例 1 と同様の製膜を試みたが、キャスト性が不良であり、得られたフィルムの表面にはクレーター状の欠点が発生した。このフィルムは磁気テープに加工するには値しないものであった。

#### [実施例 5]

(チタン触媒を使った樹脂組成物)

コロイダルシリカを添加しない以外は実施例 2 と同様にして、ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物を得た。

(アンチモン触媒を使った樹脂組成物)

比較例 3 で得たポリエステル樹脂を用いた。

(積層ポリエステルフィルムの製膜)

上記 2 種のポリエチレンテレフタレート樹脂組成物を、それぞれ別個の押出機に供給し、押出し、フィードブロックにて 2 層に積層し、T ダイに供給しシート状に成形した後、ワイヤー状電極にて静電印加しながら、表面温度を 20℃ に保たれたキャストイングドラム上で急冷固化した。

このキャストフィルムを、表面温度 90℃ のロール群で加熱し、縦方向に 3.0 倍延伸した。

次いで、フィルムをテンターに導き、100℃ の熱風で予熱後、横方向に 3.3 倍延伸した。次いでそのまま、テンター内で 200℃ の熱風にて熱処理を行い、室温まで徐冷後、巻き取った。得られたフィルムの積層比率はチタン触媒を使った樹脂が 90 重量%、アンチモン触媒を使った樹脂が 10 重量%であった。

この積層フィルムに対し、チタン触媒を使った樹脂の側を塗布面として、実施例 1 と同様にして磁性体を塗布して磁気テープとした。

#### [実施例 6]

リン化合物をジエチルホスホノ酢酸エチルにかえてトリメチルリン酸とし、その添加量をリン元素に換算して重量基準で 10 ppm となるようにした以外は実施例 1 と同様にして、ポリエステル樹脂組成物、フィルムおよび磁気テープを得

た。

[実施例 7]

リン化合物をジエチルホスホノ酢酸エチルにかえてリン酸とし、その添加量をリン元素に換算して重量基準で 10 p p m となるようにした以外は実施例 1 と同様に、ポリエステル樹脂組成物、フィルムおよび磁気テープを得た。

[実施例 8]

触媒 C の添加量を、チタン元素に換算して重量基準で 35 p p m となるようにした以外は、実施例 1 と同様に、ポリエステル樹脂組成物、フィルムおよび磁気テープを得た。

[実施例 9 ～ 12]

重縮合反応前に酢酸マグネシウム 4 水塩をそれぞれの添加量で添加した以外は実施例 3 と同様に、ポリエステル樹脂組成物、フィルムおよび磁気テープを得た。

[実施例 13, 14, 比較例 4]

ジエチルホスホノ酢酸エチルの添加量を変更した以外は実施例 2 と同様に、ポリエステル樹脂組成物、フィルムおよび磁気テープを得た。

[比較例 5]

ジエチルホスホノ酢酸エチルの添加量を変更した以外は実施例 2 と同様に、ポリエステル樹脂の重合を試みた。しかし、重合速度が極めて遅く、フィルムが形成できる重合度を有した樹脂を得ることができなかった。

実施例 1 ～ 14 および比較例 1 ～ 5 の評価結果を表 1-1, 2 に示す。

尚、表中、実施例 5 における各元素量は、フィルム全体に対する値である。また、実施例 5 におけるフィルム特性は、チタン触媒を使った樹脂組成物側の面について評価したものである。

	表 1-1				
	ポリエステル樹 脂特性				
	チタン元素量 (ppm)	チタン 触媒種	アルカリ 土類元素量 (種類/ppm)	リン元素量 (ppm)	アンチモン 元素量 (ppm)
実施例1	5	C	Mg/30	10	0
実施例2	15	B	Mg/30	10	0
実施例3	5	A	なし	10	0
実施例4	2	A	Ca/100	35	0
実施例5	13.5	B	Mg/27	10	20
実施例6	5	C	Mg/30	10	0
実施例7	5	C	Mg/30	10	0
実施例8	35	C	Mg/30	10	0
実施例9	5	A	Mg/15	10	0
実施例10	5	A	Mg/60	10	0
実施例11	5	A	Mg/70	10	0
実施例12	5	A	Mg/100	10	0
実施例13	15	B	Mg/30	1	0
実施例14	15	B	Mg/30	80	0
比較例1	60	C	Mg/30	10	0
比較例2	0.2	C	Mg/30	10	0
比較例3	0	—	なし	10	200
比較例4	15	B	Mg/30	0	0
比較例5	15	B	Mg/30	120	0

	表 1-2				
	ポリエステル樹脂特性		フィルム特性		
	溶融時の 体積比抵抗 ( $M\Omega \cdot cm$ )	粒子個数 (個/0.02mg)	キャスト性	Ra (nm)	ドロップアウト個数 (合否/個)
実施例1	80	3	○	6	合格/3
実施例2	50	50	○	12	合格/12
実施例3	500	7	△	5	合格/6
実施例4	40	2	○	10	合格/10
実施例5	—	—	○	10	合格/10
実施例6	85	15	○	13	合格/16
実施例7	90	30	○	14	合格/18
実施例8	75	90	○	17	合格/25
実施例9	250	10	○	12	合格/10
実施例10	40	15	○	13	合格/15
実施例11	30	55	○	15	合格/19
実施例12	10	80	○	16	合格/24
実施例13	30	85	○	17	合格/26
実施例14	800	92	△	17	合格/28
比較例1	60	260	○	20	不合格/50
比較例2	—	—	—	—	—
比較例3	1000	0	×	—	—
比較例4	30	110	○	20	不合格/35
比較例5	—	—	—	—	—

## [実施例 15]

## (ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物の製造)

予めビス（ヒドロキシエチル）テレフタレート約 120 重量部を仕込み、温度を 250℃、圧力を  $1.2 \times 10^5$  Pa に保持したエステル化反応槽に、高純度テレフタル酸 100 重量部とエチレングリコール 43 重量部からなるテレフタル酸のエチレングリコールスラリーを 4 時間かけて連続的に供給し、供給終了後もさらに 1 時間かけてエステル化反応を行った。その後、エステル化反応生成物の 120 重量部を重縮合反応槽に移送した。

引き続いて、エステル化反応生成物が移送された前記重縮合反応槽に、トリエチルホスホノアセテートのエチレングリコール溶液をリン元素換算で 10 ppm となるように加え、10 分後に酢酸マグネシウム 4 水塩のエチレングリコール溶液を得られるポリマーに対してマグネシウム元素換算で 39 ppm、クエン酸キレートチタン化合物（触媒 A）の 1 重量%エチレングリコール溶液を得られるポリマーに対してチタン原子換算で 5 ppm となるように添加した。

その後、低重合体を 30 rpm で攪拌しながら、反応系を 250℃ から 285℃ まで徐々に昇温するとともに、圧力を 40 Pa まで下げた。昇温・降圧における、最終温度、最終圧力到達までの時間はともに 60 分とした。所定の攪拌トルクとなった時点で反応系を窒素ガスによりパージして常圧に戻し、重縮合反応を停止した。なお、減圧開始から所定の攪拌トルク到達までの時間は 3 時間であった。

得られた樹脂組成物を、冷水中にストランド状に吐出し、直ちにカッティングしてペレットとした。

得られたポリマーは固有粘度が 0.65 であり、また、測定により樹脂組成物におけるチタン触媒由来のチタン元素の含有量は 5 ppm、リン元素の含有量は 10 ppm、アンチモン元素の含有量は 0 ppm であることを確認した。

## (有機高分子粒子の製造と添加)

有機高分子粒子は、シード乳化重合法において製造した。その際、多段階でシード乳化することによって粒度分布が極めて狭いシード粒子を得た。そして、該

シード粒子を用いてシード乳化重合した。その後、平均粒径の2倍が絶対濾過精度であるポール社製のフィルターで20パス循環濾過することによって、平均粒径0.3  $\mu\text{m}$ 、架橋度80%、粗大粒子の分率0.001%のビニルベンゼン-ジビニルベンゼン共重合体有機高分子粒子の水スラリーを得た。

上記ペレットをベントタイプ2軸押出機にて熔融状態とし、最終的な樹脂組成物中の含有量が2重量%となるように有機高分子粒子を添加した。

有機高分子粒子を添加した後、押出機のベント口を1 K P aの真空度に保持しながら樹脂組成物温度280℃で熔融押出して、カッティングし、有機高分子粒子を含有するポリエチレンテレフタレート樹脂組成物のペレットを得た。得られたポリマーの固有粘度は0.60であった。

(積層ポリエステルフィルムの製膜)

前記の有機高分子粒子を添加した樹脂組成物20重量部と粒子添加前の樹脂組成物80重量部とを、別個に乾燥し、それぞれを別個の単軸押出機に投入し、Tダイにて合流させ積層比5:1で2層積層させ、290℃で熔融押出し、シート状にし、得られたシートを延伸温度120℃で二軸延伸し、厚さ6  $\mu\text{m}$ の積層フィルムを得た。この積層フィルムの特性を評価した結果、フィルム表面性は良好であった。

[実施例16]

ポリエチレンテレフタレート樹脂組成物の製造において、高純度テレフタル酸100重量部にかえて、同成分95重量部、5-ナトリウムスルホイソフタル酸5重量部とし、触媒Aの添加量をTi元素換算で10 ppmとした。また、有機高分子粒子の水スラリーに、有機高分子粒子に対して1重量%のポリビニルピロリドンを添加し常温で3時間攪拌することで、有機高分子粒子に対して表面処理を施した。それ以外は実施例15と同様にポリエステル樹脂組成物およびフィルムを得た。

[実施例17]

有機高分子粒子として0.5  $\mu\text{m}$ のシリコーンを用いた以外は実施例15と同様にして、ポリエステル樹脂組成物およびフィルムを得た。

## 〔実施例 18〕

触媒 A にかえて触媒 B を用い、トリエチルホスホノアセテートの添加量をリン元素換算で 20 ppm とした。また、有機高分子粒子として、ビニルベンゼン-ジビニルベンゼンの平均粒径を 0.8  $\mu\text{m}$  とし、粗大粒子の分率を 0.005 % とした。それ以外は実施例 15 と同様にして、ポリエステル樹脂組成物およびフィルムを得た。

## 〔実施例 19〕

触媒 A にかえて触媒 C を用い、トリエチルホスホノアセテートの添加量をリン元素換算で 40 ppm とした。また、有機高分子粒子として、ビニルベンゼン-ジビニルベンゼンの平均粒径を 2.7  $\mu\text{m}$  とし、粗大粒子の分率を 0.01 % とした。それ以外は実施例 15 と同様にして、ポリエステル樹脂組成物およびフィルムを得た。

## 〔比較例 6〕

触媒 A にかえて三酸化アンチモンを、得られるポリマーに対してアンチモン元素換算で 200 ppm 添加したこと以外は実施例 15 と同様にして、ポリエステル樹脂組成物およびフィルムを製造した。重合反応性は良好であったものの、製膜時にキャストドラム・予熱ロールが汚れ、かつ、フィルム表面のキズと粗大突起が激増した。

## 〔参考例 1〕

有機高分子粒子として、ビニルベンゼン-ジビニルベンゼンの粗大粒子の分率を 0.02 % とした以外は実施例 15 と同様にして、ポリエステル樹脂組成物およびフィルムを製造した。フィルム表面のキズが増え、特に粗大突起においては 300 個/100  $\text{cm}^2$  と高い値となった。

## 〔参考例 2〕

トリエチルホスホノアセテートの添加量をリン元素換算で 20 ppm とした。また、有機高分子粒子として、ビニルベンゼン-ジビニルベンゼンの平均粒径を 5  $\mu\text{m}$ 、粗大粒子の分率を 0.005 % とした。それ以外は実施例 15 と同様にして、ポリエステル樹脂組成物およびフィルムを製造した。フィルム表面のキズが



増え、粗大突起においては250個/100 cm<sup>2</sup>と高い値となった。

[参考例 3]

トリエチルホスホノアセテートの添加量をリン元素換算で60 ppmとした以外は実施例15と同様に、ポリエステル樹脂組成物の製造を試みた。しかし、粒子を混練加工できず、また、フィルムに形成できるような重合度を有するものを得ることができなかった。

[比較例 7]

触媒Aの添加量をチタン元素換算で100 ppmとした以外は実施例15と同様にして、ポリエステル樹脂組成物およびフィルムを製造した。フィルムは、粗大突起が200個/cm<sup>2</sup>と高い値となった。

実施例15～19、参考例1～3、比較例6, 7の評価結果を表2-1～3に示す。

表 2 - 1

	ポリエステル樹脂組成物特性			
	触媒種	チタン 元素量 (ppm)	リン 元素量 (ppm)	アンチモン 元素量 (ppm)
実施例 15	A	5	10	0
実施例 16	A	10	10	0
実施例 17	A	5	10	0
実施例 18	B	5	20	0
実施例 19	C	5	40	0
比較例 6	—	0	10	200
比較例 7	A	100	10	0
参考例 1	A	5	10	0
参考例 2	A	5	20	0
参考例 3	A	5	60	0

表 2 - 2

	ポリエステル樹脂組成物含有 有機高分子粒子特性		
	有機高分子粒子種	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	粗大粒子の 分率 (%)
実施例 15	ビニルベンゼン-ジビニルベンゼン	0.3	0.001
実施例 16	ビニルベンゼン-ジビニルベンゼン	0.3	0.001
実施例 17	シリコーン	0.5	0.001
実施例 18	ビニルベンゼン-ジビニルベンゼン	0.8	0.005
実施例 19	ビニルベンゼン-ジビニルベンゼン	2.7	0.010
比較例 6	ビニルベンゼン-ジビニルベンゼン	0.3	0.001
比較例 7	ビニルベンゼン-ジビニルベンゼン	0.3	0.001
参考例 1	ビニルベンゼン-ジビニルベンゼン	0.3	0.020
参考例 2	ビニルベンゼン-ジビニルベンゼン	5.0	0.005
参考例 3	—	—	—

表 2 - 3

	フィルム特性		
	キャストドラム・ 予熱ロール汚れ	フィルム 表面傷	フィルム表面 粗大突起 (個/100cm <sup>2</sup> )
実施例 15	◎	◎	20
実施例 16	◎	○	30
実施例 17	◎	◎	30
実施例 18	○	◎	50
実施例 19	○	○	80
比較例 6	△	×	200
比較例 7	△	△	200
参考例 1	△	△	300
参考例 2	△	×	250
参考例 3	—	—	—

## [実施例 20]

## (触媒の調製)

エチレングリコール 94.95 重量部に、配位子化合物  $\beta$  として前記構造式 D で表される化合物 0.05 重量部を 150℃で 30 分加熱して溶解した。このエチレングリコール溶液に化合物  $\alpha$  としてチタンアセチルアセトナートのイソプロピルアルコール溶液（濃度はチタン元素換算で 10 重量%。）を 5 重量部加え、150℃で 1 時間溶解させ、触媒スラリーを得た。スラリーに対するチタン元素の含有量は 5,000 ppm であった。

## (ポリエステル樹脂組成物の製造)

テレフタル酸 86 重量部、およびエチレングリコール 39 重量部とのエステル化反応物を貯留分として、これにテレフタル酸 86 重量部、およびエチレングリコール 39 重量部を加え、250℃でエステル化反応を続け、反応率が 97%以上に達したエステル化反応物からテレフタル酸 86 重量部に相当する反応物を重縮合缶に移し、次いで、上記触媒を 0.1 重量部、ジメチルメチルホスホネートを 0.004 重量部添加し、重縮合反応槽に移行した。次いで、加熱昇温しながら反応系を徐々に減圧して 133 Pa の減圧下、285℃で常法により攪拌速度一定下で 3 時間重合し、固有粘度 0.630 のポリエステル組成物 I を得た。

## [実施例 21～23]

触媒調製、添加量を表 3-1 記載のように変更した以外は実施例 20 と同様にして、触媒および固有粘度 0.64, 0.63, 0.64 のポリエステル樹脂組成物 II, III, IV を得た。

## [実施例 24]

## (触媒の調製)

エチレングリコール 94.975 重量部に、配位子化合物  $\beta$  として前記構造式 D で表される化合物 0.025 重量部を 150℃で 30 分加熱して溶解した。このエチレングリコール溶液に化合物  $\alpha$  としてテトラブチルチタネートのイソプロピルアルコール溶液（濃度はチタン元素換算で 10 重量%。）を 5 重量部加え、150℃で 1 時間溶解させ、触媒スラリーを得た。スラリーに対するチタン含量

は 5, 000 ppmであった)。

(ポリエステル樹脂組成物の製造)

触媒として上記のものを 0.1 重量部添加し、ジメチルメチルホスホネート 0.004 重量部にかえて、ジプロピニルメチルホスホネート 0.005 重量部を添加した以外は実施例 20 と同様にして、固有粘度 0.630 のポリエステル樹脂組成物 V を得た。

[実施例 25]

(触媒の調製)

エチレングリコール 94.7 重量部に、配位子化合物  $\beta$  として前記構造式 D で表される化合物 0.3 重量部を 25℃ で混合した。このエチレングリコール溶液に化合物  $\alpha$  としてクエン酸チタンキレートのイソプロピルアルコール溶液 (濃度はチタン元素換算で 10 重量%) を 5 重量部加え、常温で混合し、触媒スラリーを得た。スラリーに対するチタン含量は 5, 000 ppm であった。

(ポリエステルの製造)

触媒として上記のものを 0.16 重量部、ジメチルメチルホスホネート 0.004 重量部にかえて、ジエチルホスホノ酢酸エチル 0.004 重量部、さらに酢酸マグネシウム 4 水塩を 0.03 重量部添加した以外は実施例 20 と同様にして、固有粘度 0.63 のポリエステル樹脂組成物 VI を得た。

[実施例 26]

化合物  $\alpha$  としてチタンペルオキシソクエン酸アンモニウム水溶液を用いた以外は実施例 25 と同様にして、触媒および固有粘度 0.64 のポリエステル樹脂組成物 VII を得た。

[比較例 8]

テレフタル酸 86 重量部、およびエチレングリコール 39 重量部とのエステル化反応物を貯留分として、これにテレフタル酸 86 重量部、およびエチレングリコール 39 重量部を加え、250℃ でエステル化反応を続け、反応率が 97% 以上に達したエステル化反応物からテレフタル酸 86 重量部に相当する反応物を重縮合缶に移し、次いで、テトラブチルチタネートを 0.0035 重量部、ジプロ

ピニルメチルホスホネートを 0.005 重量部添加し、重縮合反応槽に移行した。次いで、加熱昇温しながら反応系を徐々に減圧して 133 Pa の減圧下、285℃で常法により攪拌速度一定下で 3 時間重合し、固有粘度 0.630 のポリエステル樹脂組成物 VIII を得た。

[比較例 9]

ジプロピニルメチルホスホネートを添加しない以外は比較例 8 と同様にして、固有粘度 0.63 のポリエチレンテレフタレート樹脂組成物 IX のチップを得た。

[比較例 10]

テトラブチルチタネート 0.0035 重量部およびジプロピニルメチルホスホネート 0.005 重量部にかえて三酸化ニアンチモン 0.012 重量部を添加した以外は比較例 8 と同様のにして、固有粘度 0.63 のポリエチレンテレフタレート樹脂組成物 X のチップを得た。

実施例 20～26、比較例 8～10 の評価結果を表 3-1, 2 に示す。

表3-1							
	触媒					%BB	ポリマー 特性
	化合物 $\alpha$	化合物 $\beta$	モル比 (化合物 $\beta$ / 化合物 $\alpha$ )	添加量 (金属量 ppm)	リン化合物名	6時間	$\eta$
実施例20	チタンアセチル アセトナート	D	0.009	5	ジメチルメチルホス ホネート	0.91	0.63
実施例21	チタンアセチル アセトナート	D	0.005	5	ジメチルメチルホス ホネート	0.95	0.64
実施例22	チタンアセチル アセトナート	H	0.005	5	ジプロピニルメチル ホスホネート	0.95	0.63
実施例23	チタンアセチル アセトナート	C	0.005	5	ジメチルフェニルホ スホネート	0.95	0.64
実施例24	テトラブチルチ タネート	D	0.005	5	ジプロピニルメチル ホスホネート	0.95	0.63
実施例25	クエン酸チタン キレート	D	0.054	8	ジエチルホスホノ 酢酸エチル	0.95	0.63
実施例26	チタンペルオキ ソクエン酸アン モニウム	D	0.054	8	ジエチルホスホノ 酢酸エチル	0.94	0.64
比較例8	テトラブチルチ タネート	なし	—	5	ジプロピニルメチル ホスホネート	0.98	0.63
比較例9	テトラブチルチ タネート	なし	—	5	なし	1.21	0.63
比較例10	アンチモン	なし	—	100	なし	1.01	0.63



表3-2					
	色調		異物数	溶融比抵抗	ポリエステル組成物名
	L	b	(個/0.02mg)	[MΩ・cm]	
実施例20	60.1	2.5	10	510	I
実施例21	60.2	2.5	3	500	II
実施例22	60.1	2.6	3	490	III
実施例23	60.2	2.7	3	490	IV
実施例24	60.3	2.5	3	500	V
実施例25	57.3	1.5	20	80	VI
実施例26	57.2	1.4	15	80	VII
比較例8	60.3	5.3	3	3	VIII
比較例9	60.4	8.6	3	3	IX
比較例10	56.3	2.5	120	120	X

## 〔実施例 27〕

前記ポリエステル樹脂組成物 V を十分に乾燥して押出機に供給し、キャストドラム上に熔融押出して、キャストドラム上に静電印加をかけながら密着させて急冷固化し、単層未延伸フィルムとした後、これを 90℃ で縦に 3.5 倍、105℃ で横に 3.5 倍ずつ延伸し、厚み 10  $\mu\text{m}$  のポリエステルフィルムを得た。製膜性は良好であった。こうして得られたフィルムは、粗大突起が少なく、色調が良好であった。

## 〔実施例 28〕

前記ポリエステル樹脂組成物 III を十分に乾燥した後、積層製膜装置の主層押出機に供給した。また、前記ポリエステル樹脂組成物 IV を乾燥した後、副層押出機に供給して、二層ダイからキャストドラム上に熔融押出して、キャストドラム上に静電印加をかけながら密着させて急冷固化し、主層／副層の厚み比が 6／1 の二層未延伸フィルムとした。次いで、この未延伸フィルムを 90℃ で縦に 3.5 倍、105℃ で横に 3.5 倍ずつ延伸し、厚み 8  $\mu\text{m}$ （副層の厚みは 1.33  $\mu\text{m}$ ）の積層ポリエステルフィルムを得た。製膜性は良好であった。こうして得られたフィルムは、粗大突起が少なく、色調が良好であった。

## 〔実施例 29〕

前記ポリエステル樹脂組成物 III を主層とし、前記ポリエステル樹脂組成物 V を副層とした以外は実施例 28 と同様にして、厚み 8  $\mu\text{m}$ （副層の厚みは 1.33  $\mu\text{m}$ ）の積層ポリエステルフィルムを得た。製膜性は良好であった。こうして得られたフィルムは、粗大突起が少なく、色調が良好であった。

## 〔実施例 30〕

前記ポリエステル樹脂組成物 VI を用いた以外は実施例 27 と同様にして、厚み 10  $\mu\text{m}$  のポリエステルフィルムを得た。製膜性は非常に良好であった。こうして得られたフィルムは、粗大突起が少なく、色調が良好であった。

## 〔比較例 11〕

前記ポリエステル樹脂組成物 IX を用いた以外は実施例 27 と同様にして、厚み 10  $\mu\text{m}$  のポリエステルフィルムを得た。静電印加キャスト性に問題はなかった。

こうして得られたフィルムは、粗大突起は少ないものの、色調が悪く、さらに熱安定性が悪く生産性が悪化した。

[比較例 1 2]

前記ポリエステル樹脂組成物 X 主層とし、前記ポリエステル樹脂組成物 IX を副層とした以外は実施例 2 8 と同様にして、厚み 8  $\mu\text{m}$  (副層の厚みは 1. 3 3  $\mu\text{m}$ ) の積層ポリエステルフィルムを得た。静電印加キャスト性に問題はなかった。こうして得られたフィルムは、粗大突起は多く、色調が悪く、さらに熱安定性が悪く生産性が悪化した。

実施例 2 7 ~ 3 0、比較例 1 1, 1 2 の評価結果を表 4 - 1, 2 に示す。

表4-1					
	ポリマー組成		異物数	%BB	静電印加キャスト性
	主層	副層	(個/0.02mg)	6時間	
実施例27	ポリエステル 組成物V		10	1.01	B
実施例28	ポリエステル 組成物Ⅲ	ポリエステル 組成物Ⅳ	3	1.05	B
実施例29	ポリエステル 組成物Ⅲ	ポリエステル 組成物V	3	1.05	B
実施例30	ポリエステル 組成物Ⅵ		20	1.05	S
比較例11	ポリエステル 組成物Ⅸ		3	1.31	B
比較例12	ポリエステル 組成物X	ポリエステル 組成物Ⅸ	60	1.2	B

表4-2				
	色調		表面粗大突起数	
	L	b	H1(個/100cm <sup>2</sup> )	H2(個/100cm <sup>2</sup> )
実施例27	59.1	2.5	37	1
実施例28	59.1	2.6	19	1
実施例29	59.1	2.6	23	1
実施例30	57	1.5	45	1
比較例11	59.4	8.6	19	1
比較例12	57.3	5.5	110	2

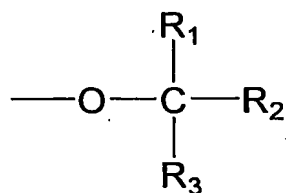
## 請 求 の 範 囲

1. アンチモン元素の含有量が重量基準で30ppm以下であり、チタン元素を重量基準で0.5～50ppm含有し、リン元素を重量基準で0.1～100ppm含有し、かつ、チタン元素を含有する等価円直径が1 $\mu$ m以上の粒子の個数密度が100個/0.02mg未満であるポリエステル樹脂組成物。
2. チタン化合物を重合触媒として用いた請求の範囲第1項記載のポリエステル樹脂組成物。
3. チタン酸化物を含有する、請求の範囲第1項記載のポリエステル樹脂組成物。
4. チタンとケイ素の複合酸化物を含有する請求の範囲第3項記載のポリエステル樹脂組成物。
5. アルコキシ基、フェノキシ基、アシレート基、アミノ基および水酸基からなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基を有しているチタン化合物を含有する、請求の範囲第1項記載のポリエステル樹脂組成物。
6. チタン化合物のアルコキシ基が $\beta$ -ジケトン系官能基、ヒドロキシカルボン酸系官能基およびケトエステル系官能基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基である、請求の範囲第5項記載のポリエステル樹脂組成物。
7. チタン化合物のアシレート基が多価カルボン酸系官能基または含窒素多価カルボン酸系官能基である、請求の範囲第5項記載のポリエステル樹脂組成物。
8. チタン化合物が脂肪族アルコキシ基または脂肪族アシレート基を有している、請求の範囲第5項記載のポリエステル樹脂組成物。
9. リン酸系、亜リン酸系、ホスホン酸系、ホスフィン酸系、ホスフィンオキサイド系、亜ホスホン酸系、亜ホスフィン酸系およびホスフィン系からなる群から選ばれる少なくとも1種のリン系化合物を含有する、請求の範囲第1項記載のポリエステル樹脂組成物。
10. リン酸および/またはリン酸エステル化合物を含有する、請求の範囲第9項記載のポリエステル樹脂組成物。

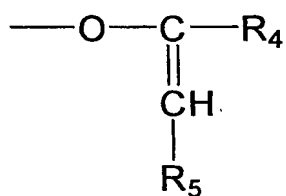
11. ホスホン酸化合物および／またはホスホン酸エステル化合物を含有する、請求の範囲第9項記載のポリエステル樹脂組成物。
12. リン系化合物がジエチルホスホノ酢酸エチルである請求の範囲第11項記載のポリエステル樹脂組成物。
13. リン元素に対するチタン元素のモル比 ( $Ti/P$ ) が  $0.1 \sim 20$  である、請求の範囲第1項記載のポリエステル樹脂組成物。
14. アルカリ土類金属元素を重量基準で  $5 \sim 100 \text{ ppm}$  含有する、請求の範囲第1項記載のポリエステル樹脂組成物。
15. マグネシウム元素を重量基準で  $15 \sim 60 \text{ ppm}$  含有する、請求の範囲第14項記載のポリエステル樹脂組成物。
16. 熔融時の体積比抵抗が  $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  である、請求の範囲第1項記載のポリエステル樹脂組成物。
17. 請求の範囲第1項記載のポリエステル樹脂組成物を含むポリエステルフィルム。
18. 請求の範囲第1項記載のポリエステル樹脂組成物を少なくとも1層に用い、複数層に積層したポリエステルからなる積層ポリエステルフィルム。
19. 請求の範囲第18項記載の積層ポリエステルフィルムを用いてなる磁気記録媒体。
20. アンチモン元素の含有量が重量換算で  $30 \text{ ppm}$  以下であり、チタン元素を重量基準で  $0.5 \sim 50 \text{ ppm}$  含有し、リン元素を重量基準で  $0.1 \sim 100 \text{ ppm}$  含有し、かつ、動的光散乱法による平均粒径が  $0.05 \sim 3 \mu\text{m}$  であり全粒子個数に対する平均粒径の2倍以上の粗大粒子の個数の分率が  $0.01\%$  以下である有機高分子粒子を  $0.1 \sim 5$  重量%含有するポリエステル樹脂組成物。
21. チタン化合物を重合触媒として用いた請求の範囲第20項記載のポリエステル樹脂組成物。
22. チタン酸化物を含有する、請求の範囲第20項記載のポリエステル樹脂組成物。
23. チタンとケイ素の複合酸化物を含有する請求の範囲第22項記載のポリ

エステル樹脂組成物。

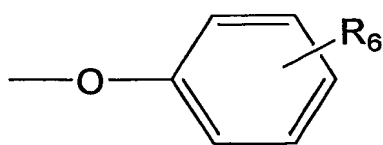
24. 下記式1～式6で表される官能基群より選ばれる少なくとも1種の置換基を有するチタン化合物を含有する請求の範囲第20項記載のポリエステル樹脂組成物。



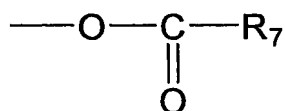
(式1)



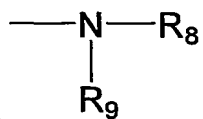
(式2)



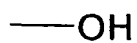
(式3)



(式4)



(式5)



(式6)



(式1～式6中、 $R_1 \sim R_9$ は水素または炭素数1～30の炭化水素基を表す。)

25. 式1～式6の $R_1 \sim R_9$ のうち少なくとも1つが、アルコキシ基、水酸基、カルボニル基、アセチル基、カルボキシ基、エステル基またはアミノ基を有する炭素数1～30の炭化水素基である請求の範囲第24項記載のポリエステル樹脂組成物。

26. 式1～式3の $R_1 \sim R_6$ のうち少なくとも1つが、水酸基、カルボニル基、アセチル基、カルボキシ基またはエステル基を有する炭素数1～30の炭化水素基である、請求の範囲第25項記載のポリエステル樹脂組成物。

27. 式1の $R_1 \sim R_3$ のうち少なくとも1つが、カルボキシ基またはエステル基を有する炭素数1～30の炭化水素基である、請求の範囲第25項記載のポリエステル樹脂組成物。

28. 式4の $R_7$ が炭素数1～30の炭化水素基である請求の範囲第25項記載のポリエステル樹脂組成物。

29. 式4の $R_7$ が、水酸基、カルボニル基、アセチル基、カルボキシ基またはエステル基を有する炭素数1～30の炭化水素基である請求の範囲第28項記載のポリエステル樹脂組成物。

30. リン酸系、亜リン酸系、ホスホン酸系、ホスフィン酸系、ホスフィンオキサイド系、亜ホスホン酸系、亜ホスフィン酸系およびホスフィン系からなる群から選ばれる少なくとも1種のリン系化合物を含有する請求の範囲第20項記載のポリエステル樹脂組成物。

31. リン酸及び／またはリン酸エステル化合物を含有する請求の範囲第30項記載のポリエステル樹脂組成物。

32. ホスホン酸化合物および／またはホスホン酸エステル化合物を含有する、請求の範囲第30項記載のポリエステル樹脂組成物。

33. リン系化合物がジエチルホスホノ酢酸エチルである請求の範囲第32項記載のポリエステル樹脂組成物。

34. リン元素に対するチタン元素のモル比( $Ti/P$ )が0.1～20であ

る請求の範囲第20項記載のポリエステル樹脂組成物。

35. アルカリ土類金属元素を重量基準で5～100ppm含有する、請求の範囲第20項記載のポリエステル樹脂組成物。

36. マグネシウム元素を重量基準で15～60ppm含有する、請求の範囲第35項記載のポリエステル樹脂組成物。

37. 有機高分子粒子が架橋度50%以上である、請求の範囲第20項記載のポリエステル樹脂組成物。

38. 有機高分子粒子がビニルベンゼン-ジビニルベンゼン共重合体である、請求の範囲第20項記載のポリエステル樹脂組成物。

39. 水溶性高分子を有機高分子粒子に対して0.1～5重量%含有する、請求の範囲第20項記載のポリエステル樹脂組成物。

40. 水溶性高分子がピロリドン残基を有する、請求の範囲第39項記載のポリエステル樹脂組成物。

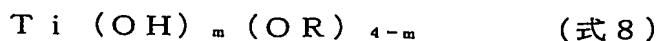
41. 熔融時の体積比抵抗が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ である、請求の範囲第20項記載のポリエステル樹脂組成物。

42. 請求の範囲第20項記載のポリエステル樹脂組成物を含むポリエステルフィルム。

43. 請求の範囲第20項記載のポリエステル樹脂組成物を少なくとも1層に用い、複数層に積層したポリエステルからなる積層ポリエステルフィルム。

44. 請求の範囲第43項記載の積層ポリエステルフィルムを用いてなる磁気記録媒体。

45. 下記一般式7または8で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物と、ドナー原子として窒素原子、硫黄原子および酸素原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子を含んでいる少なくとも2座以上で配位可能な配位子化合物との反応生成物を含むポリエステル製造用触媒。



(R: 炭素原子の数が2～10の有機基 (互いに同一でも異なってもよい))

m: 1 ~ 4 の整数)

46. 有機基 R がアルキル基である請求の範囲第 45 項記載のポリエステル製造用触媒。

47. 一般式 7 または 8 で表される化合物がテトラアルコキシチタン化合物またはチタンキレート化合物である、請求の範囲第 45 項記載のポリエステル製造用触媒。

48. 配位子化合物が無金属フタロシアニン、インダンスロン、アンスラキノンおよびメチンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である、請求の範囲第 45 項記載のポリエステル製造用触媒。

49. 請求の範囲第 45 項記載のポリエステル製造用触媒を用いて製造したポリエステル樹脂組成物。

50. 請求の範囲第 49 項記載のポリエステル樹脂組成物を含むポリエステルフィルム。

51. 請求の範囲第 49 項記載のポリエステル樹脂組成物を少なくとも 1 層に用い、複数層に積層したポリエステルからなる積層ポリエステルフィルム。

52. 請求の範囲第 51 項記載の積層ポリエステルフィルムを用いてなる磁気記録媒体。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12708

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08G63/85, B32B27/36, C08L67/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G63/00-63/91, C08L67/00-67/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/44275 A1 (Toray Industries, Inc.), 06 June, 2002 (06.06.02), Page 1, lines 5 to 7; page 8, lines 2 to 5; page 29, lines 2 to 4, 26 to page 30, line 15	45-47, 49-52
A	& EP 1264859 A1	48
A	US 5684116 A (AKZO NOBEL N.V.), 04 November, 1997 (04.11.97), Column 13, line 60 to column 14, line 34 & JP 9-507514 A Page 2, lines 2 to 28 & WO 95/18839 A1	1-44

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
24 October, 2003 (24.10.03)

Date of mailing of the international search report  
11 November, 2003 (11.11.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/12708

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G 63/85、B32B 27/36、C08L 67/02

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G 63/00- 63/91、C08L 67/00- 67/02

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2003年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 02/44275 A1 (東レ株式会社) 2002.06.06、第1頁第5-7行、第8頁第2-5行、第 29頁第2-4行、第29頁第26行-第30頁第15行	45-47、 49-52
A	&EP 1264859 A1	48
A	US 5684116 A (AKZO NOBEL N.V.) 1997.11.04、第13欄第60行-第14欄第34行 &JP 9-507514 A、第2頁第2-28行 &WO 95/18839 A1	1-44

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.10.03

国際調査報告の発送日

11.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**